



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Erik Uran

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# Heterometalni koordinacijski spojevi iminâ

## Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Vinko Nemec

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

3. svibnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

16. rujna 2019.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. HETEROMETALNI KOORDINACIJSKI SPOJEVI .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Heterobimetalni polinuklearni koordinacijski spojevi (klusteri ili grozdovi) .....</b>	<b>5</b>
2.1.1. Dinuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala .....	5
2.1.2. Trinuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala .....	7
2.1.3. Tetranuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala .....	11
2.1.4. Heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala s nuklearnosti većom od četiri .....	14
2.1.5. Policijanometalati u sintezi heterobimetalnih koordinacijskih spojeva 3d-nd' metala.....	17
<b>2.2. Heterobimetalni koordinacijski polimeri 3d-nd metala .....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Poli(tio)cijanometalati u sintezi heterobimetalnih koordinacijskih polimera 3d-nd' metala .....	26
<b>§ 3. PRIMJENA HETEROMETALNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Heterometalni koordinacijski spojevi u molekulskom magnetizmu .....</b>	<b>29</b>
3.1.1. Jednomolekulski magneti (SMM).....	30
3.1.2. Jednolančani molekularni magneti (SCM).....	30
<b>3.2. Heterometalni koordinacijski spojevi u katalizi.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3. Heterometalni koordinacijski spojevi u ostalim primjenama .....</b>	<b>33</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>35</b>



## § Sažetak

Heterometalni spojevi sadrže dva ili više različita metala koja su premoštena unutar jednog liganda. Od 70-ih godina prošlog stoljeća sintetiziran je velik broj takvih spojeva, koji se razlikuju strukturno i po svojstvima, primarno magnetskim.

Iako je njihovo nastajanje, barem na razini elementarne teorije o kiselosti i koordinacijskoj preferenciji u općem slučaju razjašnjeno, ciljana sinteza u vidu točnog predviđanja novonastalih struktura takvih spojeva zasad je nepoznata. Upravo zato je od interesa sustavna sinteza takvih spojeva, koristeći se pritom teorijama koje objašnjavaju svojstva metala i liganada (u prvom redu to je HSAB teorija) kako bi se takvi sustavi dodatno razjasnili i kako bi se teoretskoj kemiji i fizici dalo modela za daljnje proračune.

Međutim, osim njihovog fundamentalnog značaja, oni su zanimljivi i s kristalografskog, magnetskog, katalitičkog stajališta pa čak i farmaceutskog, jer u svima pridonose vrijedne informacije o ponašanju takvih sustava.

U okviru ovog rada bit će strukturno analizirani neki heterobimetalnih spojevi. Obradit će se ukratko i putevi sinteze u općem smislu, a na kraju će se obraditi njihova primjena (magnetska, katalitička te ostale primjene) koja je zasad ograničena na laboratrijska istraživanja.

## § 1. UVOD

Heterometalni spojevi su, sastojali se oni od dva ili tri različita metala, oni u kojima jedan ligand spaja (premošćuje) dva različita metala.<sup>1</sup> To ih čini različitim od dvosoli ili pak soli s više kationa, jer u njih dva kationa postoje kao zasebne vrste, odnosno nisu povezane istim ligandom.

Ova vrsta spojeva pokazuju zanimljiva kemijska i fizikalna svojstva,<sup>1,2</sup> primjerice redoks svojstva te u nekim slučajevima izražena magnetska svojstva (npr. jednomolekulski magnetizam) stoga ne čudi da interes u njihovo proučavanje počinje 70-ih godina prošlog stoljeća,<sup>3,4</sup> a osobiti napredak u području, po pitanju molekulskog magnetizma, ostvaren je 90-ih godina kad su po prvi puta sintetizirani i dinuklearni heterometalni 3d-4f koordinacijski spojevi,<sup>5,a</sup> uspjeh za koji su zaslužni J.-P. Costes i suradnici koji su sintetizirali prvi dinuklearni heterometalni koordinacijski spoj koji sadrži bakar i gadolinij. Iako 3d-4f heterobimetalni spojevi posjeduju izrazito zanimljiva svojstva, što djelomično potječe od manje istraženosti kemije lantanoidnog bloka, ali i zbog njihovih povoljnih magnetokemijskih svojstava, spojevi koji sadrže dva prijelazna (*nd*) metala također su od interesa.<sup>6</sup> U prvom redu to bi bila veća dostupnost tih metala, ali i poznatija (koordinacijska) kemija istih pa se posljedično i njihova svojstva mogu predvidljivije dizajnirati. Drugo, ti spojevi ulaze i u biološke sustave, stoga njihovo proučavanje može dati uvid i u biokemijske procese važne za život.

Schiffove baze, odnosno imini, organski su spojevi nastali reakcijom aldehida ili ketona s primarnim aminima. Zbog relativno lake sinteze, imini su povoljni jer je moguće lako mijenati dentatnost, ali i samu geometriju nastalog liganda.<sup>1,6</sup> Na taj način moguće je sintetizirati velik broj kemijski sličnih, a opet geometrijski različitih liganada te se može proučavati kako sterička razlika u ligandu mijenja kemijsku strukturu nastalog koordinacijskog spoja, a posljedično i njihova svojstva.<sup>1,6,7</sup>

Razlog proučavanja heterometalnih spojeva je i fizikalni, jer postojanjem višespinskog sustava unutar jedne molekule mogu nastati materijali povoljnih magnetskih svojstava (primjerice u sintezi magnetskih nanočestica, jednomolekulskih magneta ili jednolančanih

---

<sup>a</sup> Iako koordinacijski spoj i kompleks nisu uvijek istoznačnice, unutar ovog rada smatrat će se takvima.

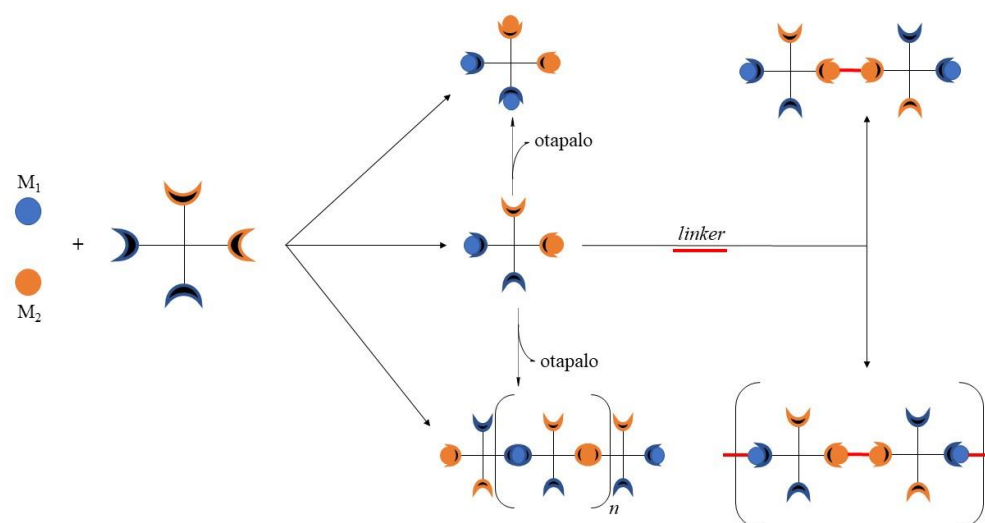
magneta).<sup>2</sup> Njihova korisnost pronalazi se i u vidu kemijskih svojstava koja se kasnije mogu ponovno upotrijebiti za sintezu novih materijala, primjerice u katalizi.<sup>1</sup> Sa stajališta koordinacijske kemije, oni se mogu rabiti kao polazne gradivne jedinice (jer se najčešće dobivaju u kationskom obliku), odnosno tektoni u sintezi novih koordinacijskih polimera<sup>1,7</sup>. Tako dobiveni tektoni mogu se poslije spojiti s metaloligandima čime nastaju trimetalni heterometalni spojevi, koji su zasad manje istraženi od heterobimetalnih spojeva, a također su zanimljivi sa strukturnog te magnetskog aspekta.<sup>2</sup>

Povezujući kemijski (primarno strukturni) i fizikalni (primarno magnetski) aspekt, moguće je dobiti širu i potpuniju sliku dobivenih spojeva čime se eventualno omogućuje njihova daljnja primjena u industriji novih materijala.



## § 2. HETEROMETALNI KOORDINACIJSKI SPOJEVI

Radi boljeg uvida u koordinacijsku kemiju heterometalnih spojeva, valjalo bi prvo shematski prikazati dvije glavne vrste koordinacijskih spojeva koje mogu nastati. To su u najširem smislu klusteri (grozdovi) te koordinacijski polimeri. Ti su motivi prikazani na shemi 1.

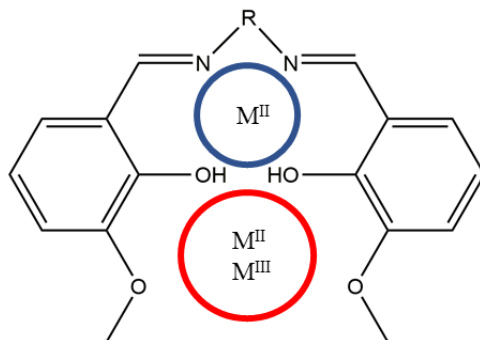


**Shema 1.** Shematski prikazi strukturnih motiva heterometalnih koordinacijski spojeva. Radi jednostavnosti su prikazani samo jednodimenzionalni polimeri, iako to nije uvijek slučaj. Nadalje, iako je otapalo prikazano kao izlazna skupina iz koje nastaju polinuklearni spojevi (gdje je nuklearnost veća od dva) ili polimeri, ono ne mora biti uvijek za isto.

Kao što je vidljivo na shemi 1., moguće je kombinirati dva različita metala ukoliko na ligandu postoji mjesto koje odgovara svojstvima metalnih kationa.

Glavni faktori koji utječu preferenciju nekog koordinacijskog mjesta je koordinacijska geometrija iona pa primjerice bakar(II) preferira kvadratnu koordinaciju (koordinacijski broj četiri) ili kvadratno-piramidalnu geometriju (koordinacijski broj pet), dok primjerice manganov(II) ion ili kobaltov(II) ion imaju drugačiju geometrijsku preferenciju.<sup>7</sup> Drugi faktor koji dolazi do većeg izražaja je tvrdoća, odnosno mekoća kiseline, ukoliko se koriste veći kationi s većim nabojem, što je obično slučaj kod lantanoidnih i aktinodnih iona. Iako metali prijelazne serije uglavnom nisu tvrde kiseline, ipak postoji mala, ali dovoljna razlika koja omogućava specifičnost tih iona k nekom koordinacijskom mjestu.<sup>7</sup>

Upravo je iz tih razloga potrebno imati takav ligand koji ima koordinacijska mjesta specifične dentatnosti i različite bazičnosti.<sup>6</sup> Stoga je modelni ligand upravo onaj kojeg su uveli J.-P. Costes i suradnici, a temelji se na Schiffovoj bazi izvedenoj iz *o*-vanilina (3-metoksi-salicilaldehida) i alifatskog ili pak aromatskog diamina kao što je vidljivo na slici 1.<sup>1,6,7</sup>



**Slika 1.** Primjer iminskog liganda za sintezu heterometalnih spojeva. Plavi krug predstavlja unutrašnju (primarnu) koordinacijsku sferu u koju se koordinira metal d-bloka, a crveni krug predstavlja vanjsku (sekundarnu) koordinacijsku sferu u koju se koordinira metal d- (f-) bloka. Promjenjivost diamina označena je s R, što može označavati alifatski ili aromatski ugljikov lanac.

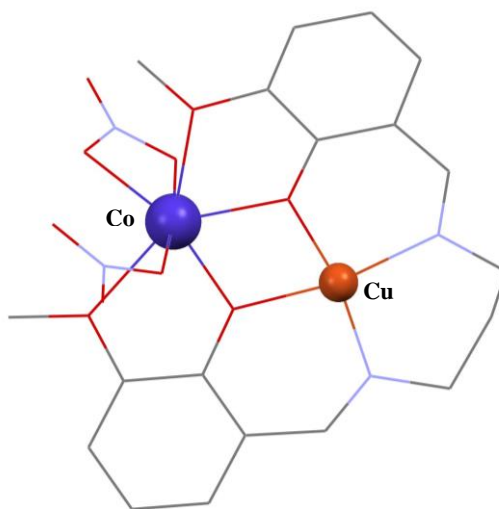
Vidljivo je da ligand posjeduje dva bitno različita koordinacijska mjesta: unutarnje, koje se sastoji od atoma koji tvore kvadrat za koordinaciju 3d metala, ( $N, N', O, O'$ ), i vanjskog, koji se sastoji od atoma koji tvore veću šupljinu, ( $O, O', O'', O'''$ ) u koju se može koordinirati lantanoidni kation ili drugi različiti prijelazni metal s dovoljno velikim ionskim radijusom ili manjom koordinacijskom preferencijom.<sup>6,7</sup>

S obzirom da heterometalni koordinacijski spojevi mogu biti polinuklearni i polimerni, prvo će biti prikazane strukture reprezentativnih dinuklearnih koordinacijskih spojeva, kao najmanjih polinuklearnih, koji sadrže dva različita metala prve prijelazne serije, jer su oni ponekad i polazni reagensi za sintezu polinuklearnih koordinacijskih spojeva veće nuklearnosti.<sup>7</sup> Uz to, oni predstavljaju najjednostavnije heterobimetalne koordinacijske spojeve, a na njima je i najuočljivija razlika između koordinacije dva različita kationa. Radi velikog broja primjera heterometalnih spojeva, naglasak će biti na strukturnoj analizi heterobimetalnih spojeva 3d-nd' metala.

## 2.1. Heterobimetalni polinuklearni koordinacijski spojevi (klusteri ili grozdovi)

### 2.1.1. Dinuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala

Uvođenjem drugog prijelaznog metala u otopinu koordinacijskog spoja prvog prijelaznog metala moguće je dobiti heterobinuklearni koordinacijski spoj. Takav princip primjenjen je u sintezi  $[\text{CuCo}]^b$  (**GAJXOG**)<sup>c</sup> i  $[\text{CuMn}]$  (**GAJXUM**) kompleksa<sup>8</sup>. Tim je spojevima i riješena struktura te je pokazano da su izomorfni.



**Slika 2.** Diskretna jedinica heterometalnog dinuklearnog  $[\text{CuCo}]$  spoja (**GAJXOG**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, plavom kobaltov atom, crvenom kisikov atom te svijetloplavom dušikov atom. Vidljivo je da dva metala, zbog svoje različitosti koordiniraju različite atome, dok se fenoksidne skupine ponašaju kao premošćujući ligandi. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

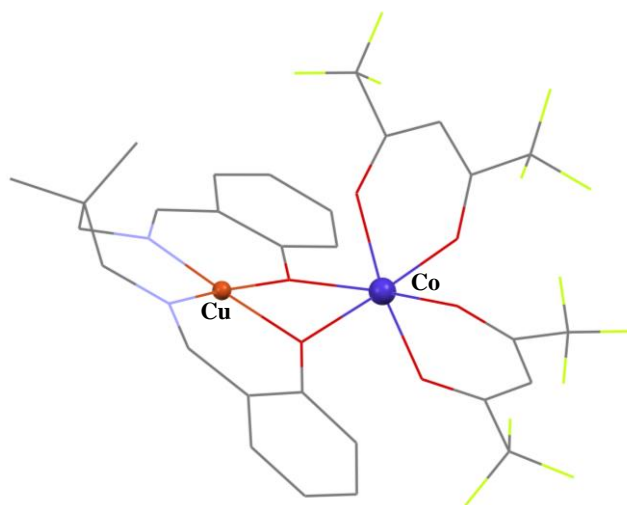
Kao što je vidljivo i na slici 1, zbog različitosti koordinacijskih mjesta te različitih koordinacijskih preferencija oba atoma, nastaje heterobimetalni spoj. Bakrov ion smješta se u unutrašnje koordinacijsko mjesto liganda, koji je dobiven reakcijom 1,3-diaminopropana i *o*-vanilina, dok se kobaltov ion (analogno i manganov) smješta u vanjsko koordinacijsko mjesto te ga koordiniraju dvije fenoksidne, metoksi- i nitratne skupine, s tim da se jedna nitratna skupina ponaša kao didentatni, a druga kao monodentatni ligand stoga je koordinacijski broj kobalta sedam. Međutim, korištenjem drugačije sekundarne koordinacijske sfere, gdje je

<sup>b</sup> Radi jednostavnosti opisa, u ovom radu će se heterometalni spojevi označavati kao  $[\text{M}_a\text{M}'_b]$ , gdje  $\text{M}_a$  označava broj jedinki prvog metala, a  $\text{M}'_b$  broj jedinki drugog metala u spoju. Ukoliko će biti potrebno, ligand će biti opisan u tekstu. Polimeri će biti naznačeni s subskriptom  $n$  nakon uglate zgrade,  $[\text{MM}']_n$ .

<sup>c</sup> Masna tiskana slova u zagradama predstavljaju refkodove (engl. *refcode*) u CSD bazi navedenih spojeva.

umjesto metoksi- skupine karboksilna skupina, koja ima drugačiji način vezanja, i gdje je umjesto 1,3-propandiamina korišten etilendiamin, moguće je koordinirati i druge metale primjerice niklov<sup>9</sup> (**BIHZEX**) ili magnezijev<sup>10</sup> ion (**FSALCM**) (pritom karboksilna skupina mora biti deprotonirana).<sup>9,10</sup>

Moguće je i mijenjati anione na metalu koji se smješta u sekundarnu koordinacijsku sferu. U heterobimetalnom koordinacijskom spoju bakra i kobalta potonji se koordinira s heksafluoroacetilacetonatnim anionom te fenoksidnim skupinama, ostvarujući oktaedarsku koordinaciju dok bakar i dalje ostaje kvadratne koordinacije.<sup>11</sup>



**Slika 3.** Diskretna jedinica heterometalnog dinuklearnog [CuCo] spoja (**KICCOR**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, plavom kobaltov crvenom kisikov atom, svijetloplavom dušikov atom i žutom fluorov atom. Vodikovi atomi ukonjeni su radi preglednosti.

Ovaj spoj, iako sličan prethodnom (slika 2.), razlikuje se po tome da nedostaju metoksi koordinirajuće skupine, stoga sami anioni (heksafluoroacetilacetonati) koordiniraju metal. Ako anion drugog metala ostaje isti, a promijeni se ligand prvog metala (tj. Schiffova baza) te ukoliko se umjesto kobalta uzme nikal, spoj i dalje ostaje dinuklearn.<sup>12</sup>

Ova dva primjera pokazuju kako jedan metal (u ovom slučaju kobalt) može poprimiti više geometrijski povoljnih koordinacija, čime posjeduje koordinacijsku fleksibilnost da se smjesti u vanjsku koordinacijsku sferu.<sup>7</sup>

Metal u vanjskoj (sekundarnoj) koordinacijskoj sferi ne mora nužno biti iz prve prijelazne serije kao što je pokazano u heterometalnim spojevima bakra i žive.<sup>13</sup> Bakar se ponovno smješta u (*N,N',O,O'*) (unutarnju) koordinacijsku sferu iminskog liganda i ostvaruje deformiranu kvadratnu geometriju, a živa u vanjsku pri čemu na sebi ona ima još dva koordinirana kloro-liganda i ostvaruje geometriju deformiranog tetraedra (**WENXIY**). Ovaj spoj je utoliko

zanimljiviji jer se njegovim otapanjem u metanolu i dodatkom trietilamina može dobiti tetranuklearni spoj koji sadržava vezu između žive i ugljika s iminskog liganda (WENXEU).

Iako dinuklearni heterometalni koordinacijski spojevi pokazuju raznolika strukturna obilježja, od većeg su interesa koordinacijski spojevi gdje je nuklearnost veća od dva. Polinuklearni spojevi mogu se dobiti koristeći jedan ligand koji ima razna koordinacijska mjesta ili dovoljno veliku koordinacijsku moć (veliki broj potencijalnih koordinirajućih skupina) ili se mogu manji polinuklearni spojevi (tzv. tektoni, engl. *tectons*) povezati tzv. poveznicama (engl. *linker*).<sup>6,7</sup>

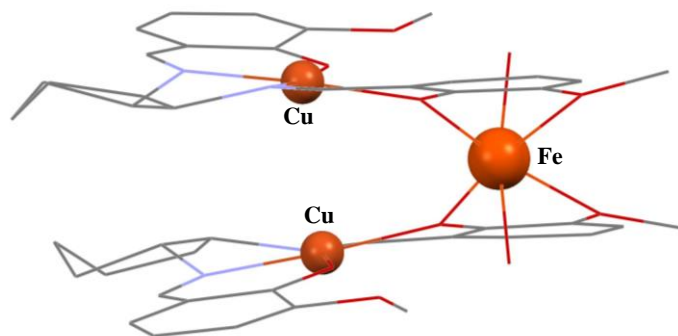
Postojanjem većeg broja (različitih) metalnih iona unutar nekog spoja moguće je dobiti uvid u različite strukture koje mogu nastati njihovim kombiniranjem, što je sa strukturnog stajališta koristan uvid.<sup>14,15</sup> Uz to, takvi spojevi poprimaju drugačija magnetska svojstva.<sup>6,7</sup> Ipak, točna predviđanja strukture nisu u potpunosti pouzdana.<sup>16</sup>

Valja spomenuti da se kao povezivajući ligandi (*linkeri*) često koriste metaloligandi, jer onda se uvodi još jedan metal, čime se mogu dobiti, uz bimetalne i trimetalni spojevi. Najveću skupinu među njima zauzimaju poli(tio)cijanometalati,<sup>17</sup> stoga će biti posebno obrađeni heterobimetalni koordinacijski spojevi s poli(tio)cijanometalatima radi velikog broja tako sintetiziranih spojeva.

#### 2.1.2. Trinuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala

Porastom nuklearnosti metala u nekom spoju na broj tri, njegova struktura, kao i njegova svojstva mogu se bitno promijeniti s obzirom na dinuklearnu, a u najvećoj mjeri su to magnetska svojstva.<sup>18</sup> Kako se arhitektura može mijenjati promjenom metala, ali i kako ona može ostati ista, pokazali su S. Mohanta i suradnici koji su kao polazni spoj uzeli bakrov(II) kompleks sa Schiffovom bazom dobivenom reakcijom *o*-vanilina i *trans*-1,2-diaminocikloheksana (H<sub>2</sub>L),<sup>19</sup> odnosno etilendiamina (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sup>20</sup> čime je provedena usporedba dvaju diamina. Kao drugi prijelazni metal bili su uzeti Fe(II), Ni(II), Co(II) te Mn(II), a za usporedbu bio je napravljen i trinuklearni homometalni bakrov analog navedenom spoju. Otkriveno je da željezo(II) (slika 4.) i bakar(II) rade izomorfne spojeve. Bakar(II) u koordinacijskom mjestu poprima kvadratnu koordinaciju, a željezo(II) koordinirano je sa šest kiskovih atoma, dva s fenoksidne skupine, dva s metoksi skupine te s dva iz koordinirane vode. Unatoč tome, radi se o izrazito deformiranom oktaedru jer koordinacijske veze nisu jednake duljine niti su pod jednakim kutem. Najveće odstupanje u duljini veze pokazuju koordinirane metoksi skupine. Pritom

molekule vode ne ostvaruju vodikove veze s kisikovim atomima (fenoksidnim i metoksi) jer se nalaze u *trans*- položaju.<sup>19</sup>

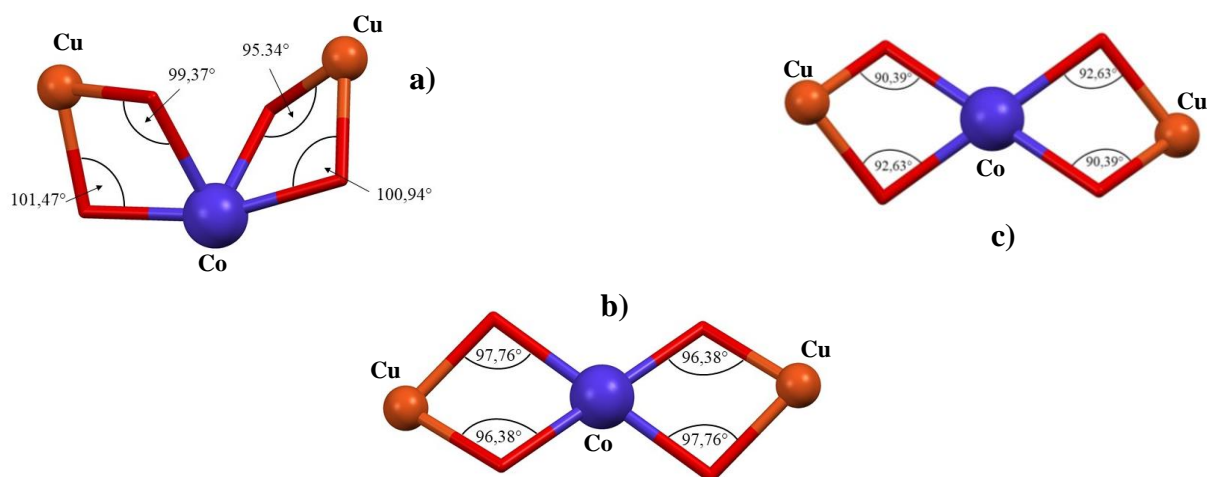


**Slika 4.** Diskretna jedinica heterometalnog trinuklearnog  $[\text{Cu}_2\text{Fe}]$  spoja (**YUVREN**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, narančastom željezov atom, crvenom kisikov atom i svijetloplavom dušikov atom. Protuion, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Usporedbom tih struktura s drugim ligandom ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) uočava se sličnost rasporeda metala u kompleksu. Međutim, dok u prvom ligandu metalni ioni tvore jednakostraničan, u drugom tvore jednakokračan trokut.<sup>19,20</sup> Reakcijom s niklom(II) i kobaltom(II),<sup>19</sup> nastaju vrste kojima nije utvrđena molekulska struktura, ali se smatra da su, uz izuzetak koordiniranih molekula vode (kojima je bez kristalografskih metoda nemoguće odrediti poziciju unutar liganda) izomorfni s  $[\text{Cu}_2\text{Fe}]$  spojem. Manganov koordinacijski spoj (**YUVRAJ**) nije izomorfan, već pomoću koordiniranih molekula vode na manganu tvori vodikove veze s još dva bakrova mononuklearna spoja.<sup>19</sup>

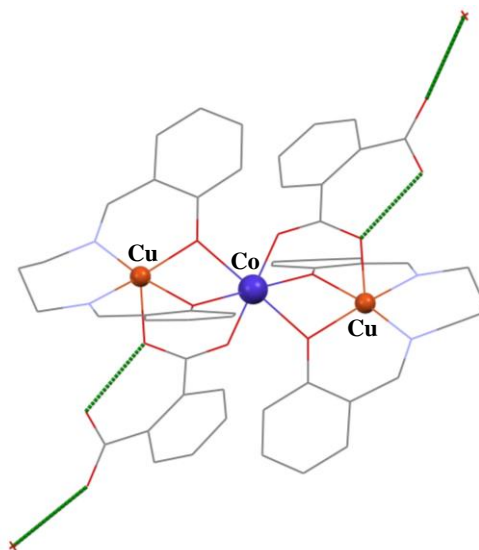
(Ne)predvidivost slaganja s obzirom na anion vidljiva je u heterometalnom koordinacijskom spoju bakra(II) i kobalta(II), gdje su zamjenom anionskog liganda ostvarene drugačije strukture.<sup>21</sup> Korišteni anionski ligandi bili su tiocijanat, azid te benzoat, a spojevi su dobiveni reakcijom tih aniona s kationskim metalnim prekursorom  $[\text{CuCo}]^{2+}$ , generiranim *in situ*, koji je dobiven reakcijom sa Schiffovom bazom sintetiziranom iz 1,3-diaminopropana i salicilaldehida. U kompleksu s tiocijanatom kao anionskim ligandom, bakar(II) nalazi se u unutarnjem koordinacijskom mjestu ostvarujući kvadratnu geometriju. Tiocijanatni anioni se nalaze u *cis*- položaju na kobaltovu ionu, koji je dodatno koordiniran s četiri fenoksida, čime ostvaruje deformiranu oktaedarsku geometriju. Druga dva anionska liganda, benzoatni i azidni, ostvaruju slične geometrije koje se razlikuju od tiocijanatne. U njih bakrov(II) ion poprima geometriju kvadratne piramide, gdje je u aksijalnom položaju koordiniran anionski ligand. Pritom je u slučaju azida veća distorzija, odnosno azid je slabije vezan (veća duljina veze). Kobaltov ion je ponovno koordiniran sa šest liganada, stoga ostvaruje oktaedarsku geometriju

pri čemu je ona manje deformirana nego u slučaju kompleksa s tiocijanatom, a anionski ligandi u *trans*- položaju i ostvaruju idealni kut od  $180^\circ$ . Usporebom triju navedenih koordinacijska spojeva, udaljenosti  $\text{Co}\cdots\text{Cu}$  padaju, s tim da je najveća u slučaju tiocijanata kao aniona, a najmanja u slučaju azidnog aniona. Posve suprotno, znatni je rast u udaljenosti  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , gdje je u slučaju tiocijanatnog aniona ona mnogo manja nego u preostala dva. U vidu kuteva  $\text{Cu-O-Co}$ , najveći je u koordinacijskom spoju s tiocijanatnima anionom, a najmanji u spoju s azidnim anionom. Razlog tomu je dodatna koordinacija bakrova iona s premošćujućim anionskim ligandom (benzoatom ili azidom). (slika 5).



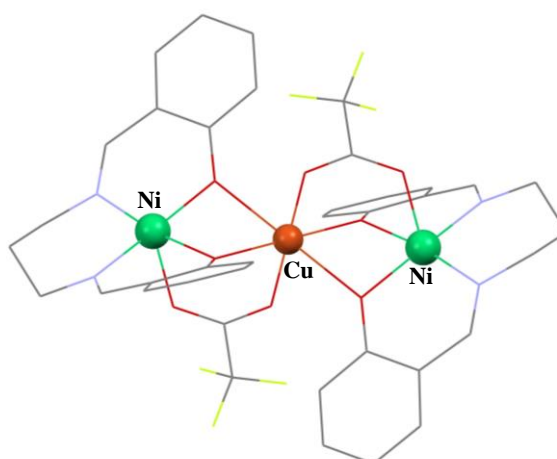
**Slika 5.** Diskretne jedinice heterometalnih trinuklearnih  $[\text{Cu}_2\text{Co}]$  spojeva gdje su korišteni različiti anioni: tiocijanat (a)), benzoat (b)), te azid (c)). Bakrov atom označen je tamnonarančastom, a kobaltov plavom bojom. Premošćujući kisikovi atomi, označeni crveno, potječu od fenoksida. Dodatna premoštenja nisu prikazana.

A. Ghosh i suradnici postigli su zanimljive rezultate uzimajući jedan heterobimetalni koordinacijski spoj,  $[\text{CuCo}]$ , te mijenjanjem položaja aniona na ligandu,<sup>22</sup> u vidu *ortho*-, (MUMVAT) *meta*- (MUMVIB) ili *para*-bezendikarboksilne (MUMVEX) kiseline. Trinuklearni spoj nastaje prilikom dodavanja *ortho*-izomera, kao što je prikazano na slici 6. Kobaltov(II) ion koordiniran je monodentatno s dva kisikova atoma karboksilne skupine u aksijalnom položaju i s četiri fenoksidna kisika u ekvatorijalnom položaju poprima deformiranu izduženu oktaedarsku geometriju (slaba Jahn-Tellerova distorzija). Zbog blizine dviju skupina nije omogućeno stvaranje koordinacijskih polimera kao u slučaju *meta*- ili *para*-bezendikarboksilne kiseline. Strukture ostala dva kompleksa obradit će se u sklopu potpoglavlja *Heterobimetalni koordinacijski polimeri 3d-nd' metala*.



**Slika 6.** Diskretna jedinica heterometalnog trinuklearnog  $[\text{Cu}_2\text{Co}]$  spoja (**MUMVAT**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, plavom kobaltov atom, crvenom kisikov atom te svijetloplavom dušikov atom. Zelenom isprekidanom crtom označene u intra- i intermolekulske vodikove veze koje dodatno stabiliziraju spoj.

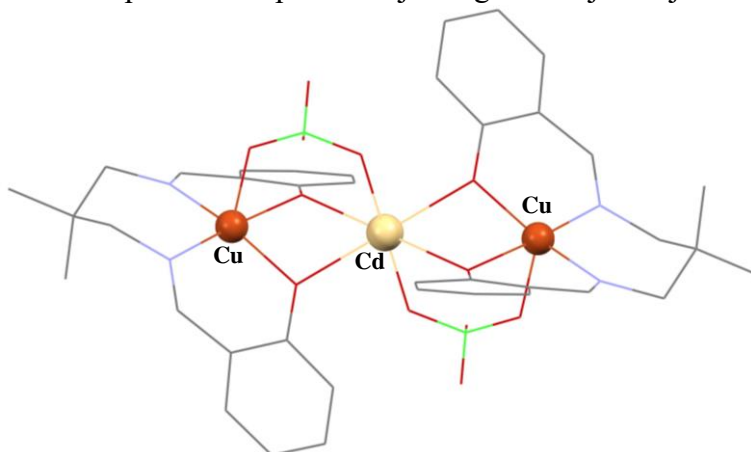
Uspješno je sintetiziran<sup>23</sup> i heterobimetalni koordinacijski spoj  $[\text{CuNi}_2]$  (**ZIKVAT**), gdje su sada niklovi(II) ioni smješteni u  $(N,N',O,O')$  kelatnu sredinu liganda nastalog reakcijom salicilaldehida i 1,3-diaminopropana i ostvaruju deformiranu kvadratno-piramidalnu geometriju, a bakrovi ioni nalaze se u središtu dvaju takvih mononuklearnih koordinacijskih spojeva poprimajući oktaedarsku geometriju, kao što je vidljivo na slici 7. Ovaj primjer ukazuje na jedan od mogućih problema prilikom sinteze heterometalnih spojeva, a to je da se ioni s relativno sličnom koordinacijskom preferencijom mogu natjecati za ista koordinacijska mjesta, zbog čega je onemogućeno sigurno previđanje.<sup>6,7</sup>



**Slika 7.** Diskretna jedinica heterometalnog trinuklearnog  $[\text{CuNi}_2]$  spoja (**ZIKVAT**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, zelenom niklov atom, crvenom kisikov atom, svijetloplavom dušikov atom te žutom fluorov atom. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.



U slučaju heterobimetalnog trinuklearnog koordinacijskog spoja bakra i kadmija (**NOQSET**) gdje je Schiffova baza dobivena reakcijom salicilaldehida i 2,2-dimetil-1,3-diaminopropana, bakrovi ioni koordinirani su u kvadratno-piramidalnu geometriju, a kadmijevi u oktaedarsku.<sup>24</sup> Aksijalni atomi i kod bakrovih i kod kadmijevih iona potječu od kisika s perkloratnog aniona, stoga se perkloratni anion ponaša kao premošćujući ligand što je vidljivo na slici 8.



**Slika 8.** Diskretna jedinica heterometalnog trinuklearnog  $[\text{Cu}_2\text{Cd}]$  spoja (**NOQSET**). Tamnonarančastom bojom označen je bakrov atom, svijetložutom kadmijev atom, crvenom kisikov atom, svijetloplavom dušikov atom te zelenom klorov atom. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti. Iako na slici nije prikazano, perkloratni anion je kristalografski neuređen.

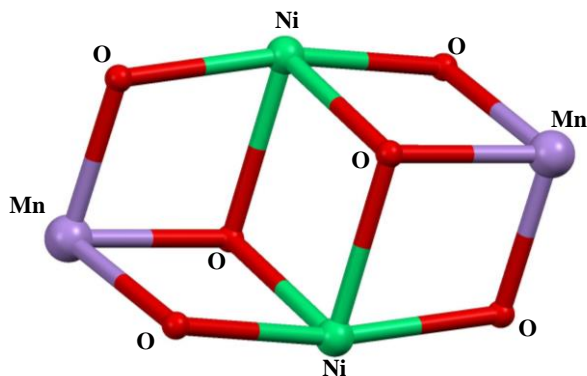
#### 2.1.3. Tetranuklearni heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala

Tetranuklearan heterobimetalni spoj može se sintetizirati iz polialkoksidnih iminskih liganada.<sup>25</sup> Tako je 2014. godine pripremljen heterobimetalan spoj nikla(II) i mangana(III) koristeći Schiffovu bazu izvedenu iz salicilaldehida te 3-amino-1,2-propandiola pri čemu je nastala tetranuklearna vrsta.<sup>25</sup> Prilikom sinteze došlo je do oksidacije mangana(II) u mangan(III). Struktura nastalog spoja može se opisati kao blago deformirani dvostruki kuban u kojem nedostaje u svakom kubanu po jedan vrh.<sup>d</sup> Iako je za vrijeme sinteze dodana baza, nisu svi kisikovi atomi bili deprotonirani. Svi metalni centri posjeduju koordinaciju blago deformiranog oktaedra, a kutevi između različita metalna centra variraju u rasponu od  $97^\circ$  i  $103^\circ$  (kut Ni-O-Mn), a kut između dvaju niklovih iona povezanih alkoksidnim kisikom iznosi  $98^\circ$ , kao što je vidljivo na slici 9. Koristeći slične spojeve kao ligande, dobiveni su heterobimetalni tetranuklearni koordinacijski spojevi bakra(II) i željeza(II).<sup>26</sup> Prvi ligand je dobiven reakcijom salicilaldehida i tris(hidroksimetil)aminometana (**VINYEY**), a drugi ligand

<sup>d</sup> U radu (referenca 25.) je to nazvano, po engleski: “*di-vacant, slightly distorted, rhomb-like double cubane*”.

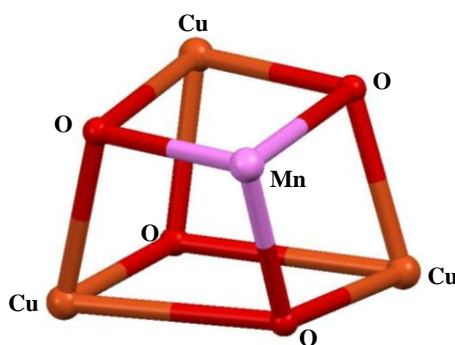
umjesto salicilaldehida sadrži 5-bromsalicilaldehid (**VINYAU**). Sa strukturnog aspekta, oba tetranuklearna koordinacijska spoja su podosta slična, osim u malim promjenama duljina veza i veličini kuteva. Glavna razlika dvaju spojeva je u pakiranju, a to zavisi od dimetilsulfoksidnih molekula otapala koje sudjeluju u vodikovim vezama

**Slika 9.** Heterometalni tetranuklearni  $[\text{Ni}_2\text{Mn}_2]$  dvostruki kuban (**NODROP**). Zelenom bojom označeni su niklovi,



ljubičastom bojom manganovi, a crvenom bojom kisikovi atomi. Iako na slici nije prikazano, svi metali poprimaju oktaedarsku geometriju.

Sličan postupak primjenjen je i u sintezi heterobimetalnih bakrovih(II) i manganovih(II) koordinacijskih spojeva koristeći Schiffovu bazu dobivenu reakcijom salicilaldehida i etanolamina.<sup>27</sup> Kao izvor metalnih iona korišteni su metali u elementarnom stanju, a promijenjeni su ili anioni ili neki druge tvari u reakcijskoj smjesi (umjesto kalcijeva oksida primjenjen je barijev oksid za dobivanje spoja u kojem je anion tiocijanat). Ukoliko je anion tiocijanat, a ne doda se barijev oksid, nastaje tetrakis(tiocijanato-*N*)manganat(II) kao anion u koordinacijskom spoju (**RAWDUR**). Dodatak kalcijeva ili barijeva oksida potiče deprotonaciju liganda.<sup>27</sup> Nastali koordinacijski spojevi gdje je dodan oksid su slični na razini heterobimetalnog kationa jer u svima nastaje struktura kubana (slika 10), s trostruko premoštenim kisikovim atomima iz Schiffove baze. Uz to, u svima je primijećeno da je Schiffova baza u potpunosti deprotonirana, stoga se ponaša kao tridentatni (*N,O,O*) ligand. U koordinacijskom spoju gdje je protuanion trijodid, bakrovi ioni poprimaju kvadratno-piramidalnu ili deformiranu oktaedarsku geometriju. Manganov ion, koji je u oksidacijskom stanju +3, poprima geometriju iskrivljenog oktaedra. Ono što ovaj koordinacijski spoj čini zanimljivim je slabi kontakt između bakrovog iona koji je kvadratno-piramidalne geometrije te trijodidnog aniona (iako je veza nešto duža od sume van der Waalsovih radijusa, ali kut od oko 163° ukazuje na neku vrstu slabe interakcije). Nadalje u spoju su prisutne i jake vodikove veze između koordinirane molekule metanola i liganda.



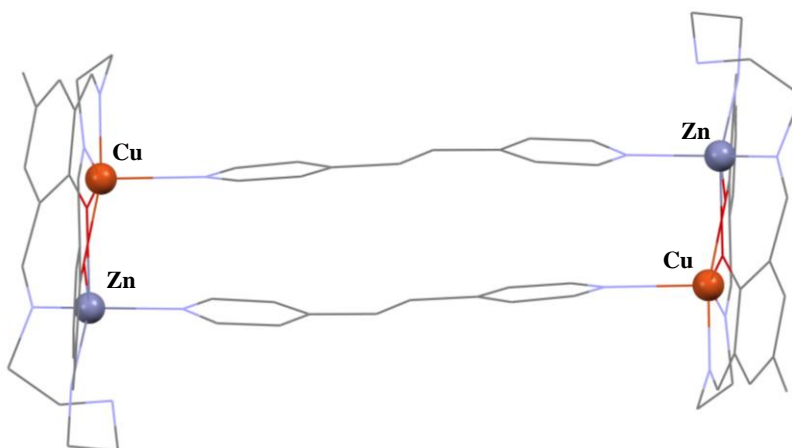
**Slika 10.** Heterometalni tetranuklearni  $[\text{Cu}_3\text{Mn}]$  kuban (**RAWSIU**). Tamnonarančastom bojom označeni su bakrovi, ružičastom bojom manganovi, crvenom bojom kisikovi atomi.

Za razliku od ovog, svi ostali dobiveni koordinacijski spojevi (**RAWSOA**, **RAWJOR**, **RAWGAA**) koji su dobiveni uz dodatak oksida u svojoj strukturi sadrže koordinirane atome koji pokazuju oktaedarsku  $\text{O}_5\text{N}$  geometriju s velikom aksijalnom distorzijom, s tim da jedan aksijalni kisik potječe od liganda, a drugi od molekule metanola ili vode, a distorzija je jaka do razine da aksijalni atomi otapala nisu vezani na odgovarajuće metalne centre unutar samog spoja (tj. s kristalografskog stajališta postoji velika neuređenost u strukturi). Glavna razlika između tih četiri koordinacijska spoja, osim u anionu, je broj i kombinacija koordiniranih molekula vode i metanola. U prvom slučaju su to isključivo metanolne molekule, u drugom slučaju su miješani voda i metanol kao i u trećem, samo što se u potonjem zbog velike neuređenosti strukture dvije kationske vrste razlikuju za jednu koordiniranu molekulu vode više. U četvrtom je voda isključivo koordinirajući ligand. Posljednji slučaj, onaj u kojem nije dodan metalni oksid, sadržava tetrakis(tiocijanato-*N*)manganat(II) kao anion, a kation je u strukturi različit od prethodnih, jer se umjesto nalik na potpunu (deformiranu) kocku koordinira u oblik otvorene kocke kojoj nedostaju dva brida (kisikovi atomi na vrhovima ne povezuju sve atome u klusteru). U njemu su svi bakrovi ioni kvadratno-piramidalne geometrije, a manganovi ioni u kationu pokazuju odstupanje od oktaedarske geometrije, dok geometrija manganova iona u anionu odstupa od tetraedarske. Sličnost s prethodnim kationima proizlazi iz jakosti intramolekulske vodikove veze koordinirane molekule otapala s ligandom, a dodatnu stabilnost pruža nekoordinirana molekula metanola vodikovom vezom.<sup>27</sup>

Za sintezu tetranuklearnih spojeva moguće je uzeti i prije spomenute ligande dobivene reakcijom diamina i aldehida (slika 2.), kao što je pokazano 2014. godine kad je dobiven heterobimetalni spoj bakra(II) i kadmija(II) (**YIVWUX**).<sup>28</sup>

Tetranuklearne vrste mogu se dobiti i premoštenjem dvaju dinuklearnih heterobimetalnih koordinacijskih spojeva neutralnim ligandima. Takav je slučaj u dinuklearnom

koordinacijskom spoju [CuZn] gdje je ligand dobiven reakcijom 2,6-diformil-4-metilfenola s etilendiaminom i dietilentriaminom, a premošćujući ligand je *trans*-1,2-bis(4-piridil)eten.<sup>29</sup> Pritom nastaje molekulski pravokutnik gdje neutralni ligand premošćuje dva različita metala, odnosno na jednom kraju liganda je bakar, a na drugom kraju cink (slika 11.). Nastale tetranuklearne vrste pakiraju se na način da stvaraju kanale u koje se smještaju perkloratni ioni te molekule otapala.

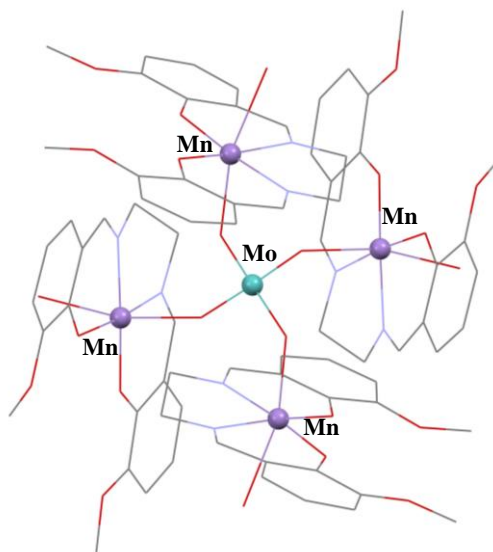


**Slika 11.** Heterometalni tetranuklearni [Cu<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>] molekulski pravokutnik (AWESOK). Tamnonarančastom bojom prikazani su bakrovi, sivom cinkovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Protuion, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti

#### 2.1.4. Heterobimetalni koordinacijski spojevi 3d-nd' metala s nuklearnosti većom od četiri

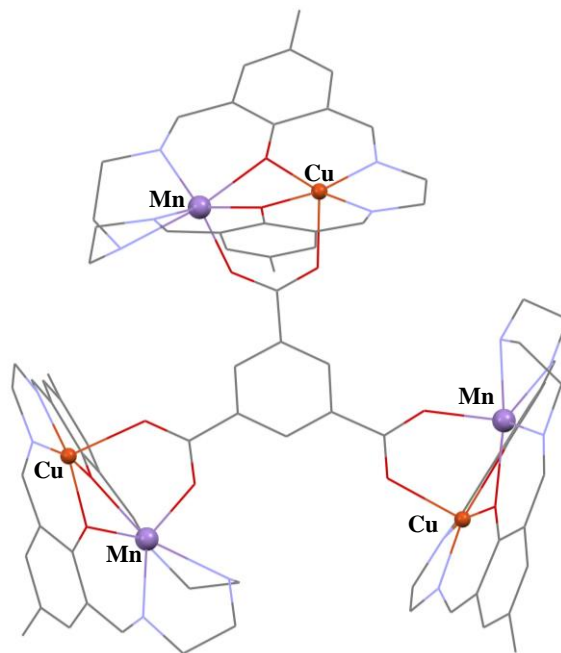
Primijećeno je da porastom broja (različitih) metala unutar kompleksa raste i složenost nastalih struktura.<sup>6,7</sup> Stoga sinteza koordinacijskih spojeva s većim brojem metalnih centara, a i samo njihovo dobivanje, nije u potpunosti pouzdana.<sup>16</sup>

Pentanuklearni spoj može se dobiti reakcijom kationskog kompleksa mangana(III), pri čemu je ligand Schiffova baza dobivena reakcijom etilendiamina i *o*-vanilina, a anionski premošćujući ligand je ili tetraoksomolibdat(VI) (XINGUY) ili tetraoksovolframat(VI).<sup>30</sup> Nastali kationski kompleks sastoji se od tetraedarske jezgre u kojoj je tetraoksomolibdat(VI) ili tetraoksovolframat(VI), a na vrhovima tetraedra, kojeg sačinjavaju okso- ligandi, nalaze se kompleksni kationi manganova(III) spoja (slika 12). Takvi se kationi dalje povezuju s četiri okolna kationa u trodimenzionalne mreže uz pomoć vodikovih veza, gdje je donor koordinirana molekula vode na manganovom ionu, a kao akceptor se ponaša (*O,O',O'',O'''*) šupljina. Pritom nastaju porozne strukture čije se šupljine razlikuju zavisno od toga koji je tetraoksoanion korišten.



**Slika 12.** Heterometalni pentanuklearni spoj  $[Mn_4Mo]$  (XINGUY). Tirkiznom bojom označen je molibdenovi atomi, a ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Protuion, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

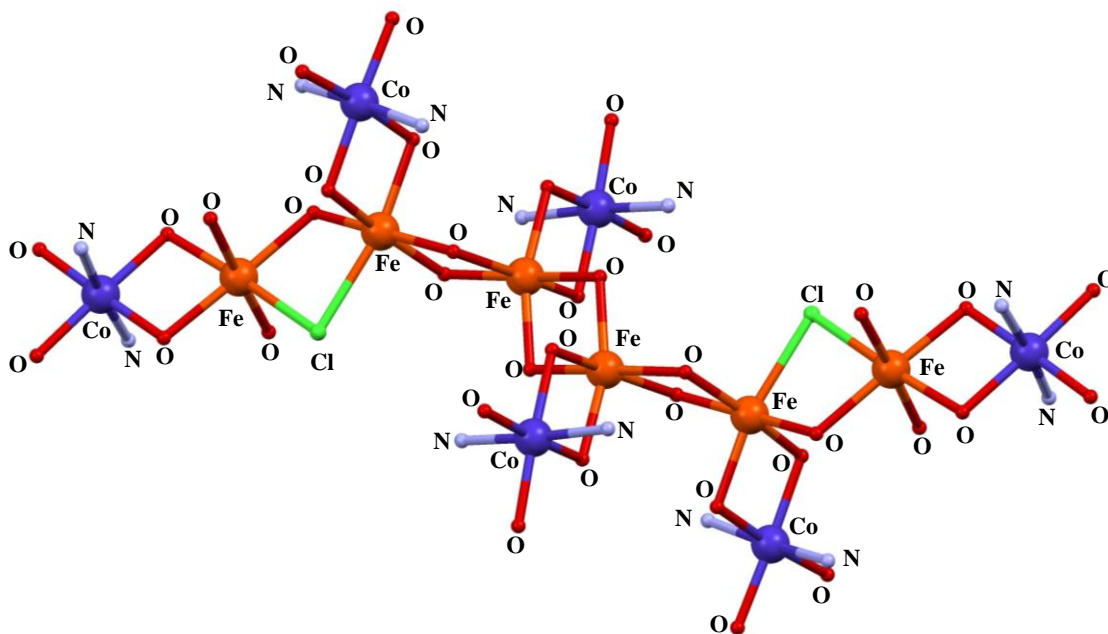
Sinteza u kojoj se koristi elementarni metal pokazala se kao izrazito uspješna za sintezu tetranuklearnih heterobimetalnih koordinacijskih spojeva (*vide supra*), ali na taj način dobio se i heksanuklearni koordinacijski spoj kobalta(III) i željeza(III) (YEFXUE).<sup>31</sup> Pritom je ligand bio imin dobiven reakcijom salicilaldehida i etanolamina. Međutim, heksanuklearne spojeve moguće je dobiti i premoštenjem dinuklearnih. U tom slučaju valja spomenuti upotrebu aniona dobivenog deprotonacijom benzen-1,3,5-trikarboksilne kiseline koji se može ponašati kao premošćujući ligand. Jedan primjer takvog koordinacijskog spoja je heksanuklearni kompleks (YADNIB) sintetiziran iz binuklearnog spoja  $[CuMn]^{2+}$ . Kao ligand korištena je Schiffova baza izvedena iz 2,6-diformil-4-metilfenola, etilendiamina i dietilentriamina. Bakrov(II) ion koordinira se u koordinacijsku sferu koja nastaje kod etilendiaminskog kraja, a manganov(II) koordinira se u koordinacijsku sferu koja nastaje kod dietilentriaminskog kraja. Dodatkom aniona benzen-1,3,5-trikarboksilne kiseline nastaje heksanuklearni koordinacijski spoj u kojemu sve karboksilatne skupine sudjeluju u koordinaciji i k tome koordiniraju različite metale, a nastali spoj posjeduje os simetrije trećeg reda (slika 13.). Bakrov(II) ion poprima kvadratno-piramidalnu koordinaciju, a manganov(II) ostvaruje koordinacijski broj šest.<sup>32</sup>



**Slika 13.** Heksanuklearni bimetalni koordinacijski spoj  $[\text{Cu}_3\text{Mn}_3]$  (**YADNIB**). Tamnonarančastom bojom označeni su bakrovi atomi, ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Proution, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Moguće je sintetizirati i oktanuklearne koordinacijske spojeve<sup>33</sup> koristeći ligand koji se dobije reakcijom 5-nitrosalicilaldehida i tris(hidroksimetil)aminometanom, a sinteza ponovno polazi od metalne soli (u ovom slučaju  $\text{FeCl}_2$ ) i čistog metala (Co). Nastali spoj (**HAVDEP**) posjeduje centar simetrije, a Schiffove baze u koordinacijskom spoju deprotonirane su te se stoga ponašaju kao tetradentatni ( $N,O,O,O$ ) ligandi, odnosno jedna hidroksilna grupa ostaje protonirane. Metalni centri su u oksidacijskom stanju +3, a svaki od njih posjeduje deformiranu oktaedarsku geometriju, s tim da su svi metali koordinirani atomima Schiffove baze.

Osobiti je primjer dodekanuklearan koordinacijski spoj kobalta(III) i željeza(III) (**LULDIH**),<sup>34</sup> gdje je kao ligand korišten imin dobiven reakcijom 2-amino-2-metil-1,3-propan-diola i salicilaldehida, a sintetiziran je gore navedenom metodom. Ono što taj ligand od prethodnog čini povoljnijim za sintezu polinuklearnog spoja je nedostatak sterički zahtjevne nitro- skupine. Kobaltovi ioni nalaze se u blago deformiranoj oktaedarskoj geometriji, dok su za razliku od njih željezovi ioni značajno deformiraniji, iako isto u oktaedarskoj geometriji (slika 14.). Dodekanuklearni spoj vjerojatno nastaje iz oktanuklearnog upravo zbog nedostatka steričkih smetnji liganda te se stoga dodatno može sa svakog kraja vezati još po jedna heterobimetalna dinuklearna jedinica koja će se s oktanuklearnom jezgrom vezati preko premošćujućeg kloridnog iona.<sup>34</sup>

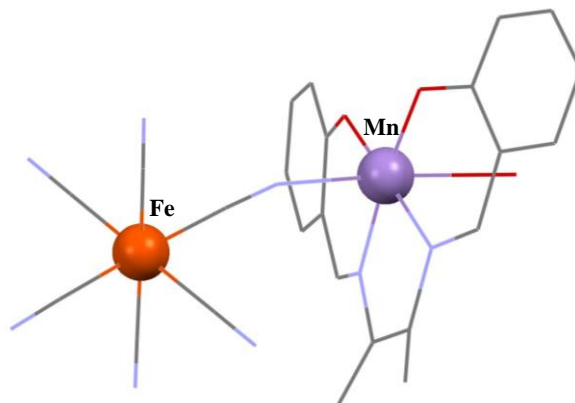


**Slika 14.** Dodekanuklearna jedinica bimetalnog koordinacijskog spoja  $[\text{Co}_6\text{Fe}_6]$  (**LULDIH**). Narančastom bojom označeni su željezovi, tamnoplavom kobaltovi atomi, crvenom kisikovi atomi, svijetloplavom dušikovi atomi, a zelenom klorovi atomi.

#### 2.1.5. Policijanometalati u sintezi heterobimetalnih koordinacijskih spojeva 3d-nd' metala

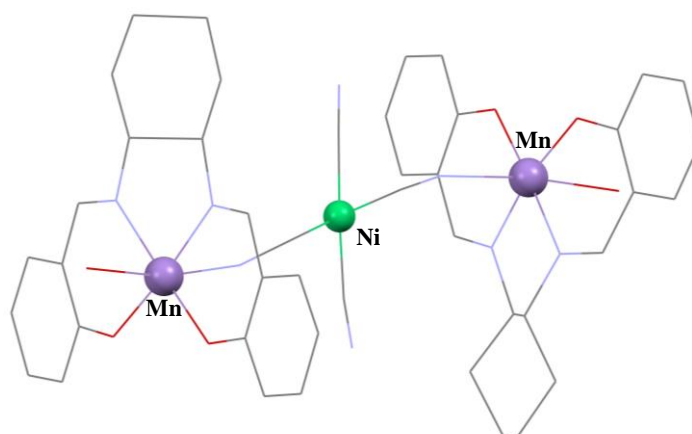
Zasebno mjesto, kao liganda i *linkera*, u sintezi koordinacijskih spojeva posjeduju policijanometalati.<sup>6</sup> Razlog tomu je veliki raspon broja vezanih cijanidnih skupina (najčešće dvije, četiri, šest i osam) na metaloligandu čime se mogu dobivati različite diskretne, ali i polimerne strukture.<sup>6,17</sup> Kao reprezentativni primjer sličnih spojeva, najbolje je uzeti one koji su nastali reakcijom Mn(III) u kompleksu s Schiffovom bazom s homoleptičnim ili heteroleptičnim policijanometalatom.<sup>17</sup> Kao reprezentativan primjer diskretnog manganova(III) kompleksa i policijanometalata u omjeru 1:1 (gdje je prvi broj manganov kationski kompleks, a drugi označava broj policijanometalata) je koordinacijski spoj (**PUCJIG**) dobiven reakcijom kationskog manganova iminskog kompleksa, gdje je ligand *N,N'*-(1,1-dimetiletilen)bis(salicildeniminat) i kvarterne amonijeve soli fericijanida,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , (slika 15), gdje postoji dvodimenzionalna mreža povezana s vodikovim vezama.<sup>35</sup> Ono što je zanimljivo je da se kod toga spoja magnetska svojstva mijenjaju desolvacijom jer dolazi do promjene u strukturi (izlazak dvije molekule vode i jedne molekule metanola).<sup>35</sup>





**Slika 15.** Heterometalni dinuklearni grozd [MnFe] (**PUCJIG**). Narančastom bojom označen je željezov atomi, ljubičastom manganov atom, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Koordinirana molekula vode na manganovu ionu uneređena je u kristalnoj strukturi.<sup>35</sup> Protuion, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

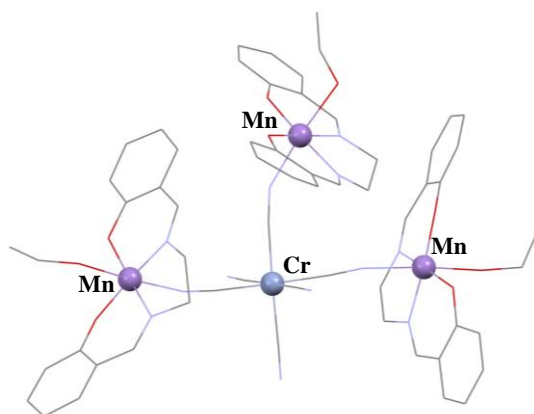
Omjer 2:1 postignut je modifikacijom liganda u početnom kompleksnom kationu, odnosno umjesto 2,2-dimetiletilendiamina uzet je 2-metiletilendiamin, čime je omogućeno nastajanje racemata (zbog kiralnosti liganda) (**PUCJOM**).<sup>36</sup> Za dobivanje omjera 2:1 korišteni su i neki heteroleptični policianometalati, primjerice  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(1\text{-CH}_3\text{im})$  (im = imidazol) za koji je zanimljivo da u nizu Schiffovih baza s kojima je koordiniran  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ion, tvore *trans*-koordinirane trinuklearne spojeve, a ako je kao ligand *N,N'*-etilen-bis(5-bromosalicilideniminat) nastaje *cis*-koordinacijski razmještaj.<sup>37</sup> Trinuklearne je koordinacijske heterobimetalne spojeve (2:1) moguće dobiti i iz drugih homoleptičnih policianometalata, primjerice iz  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  gdje nastaje do tada prvi kiralni trinuklearni kluster  $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{NC} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{CN} - \text{Mn}^{\text{III}}$  (slika 16).<sup>38</sup>



**Slika 16.** Heterometalni trinuklearni grozd  $[\text{Mn}_2\text{Ni}]$  (**YAMKUT**). Zelenom bojom označen je niklov atom, ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

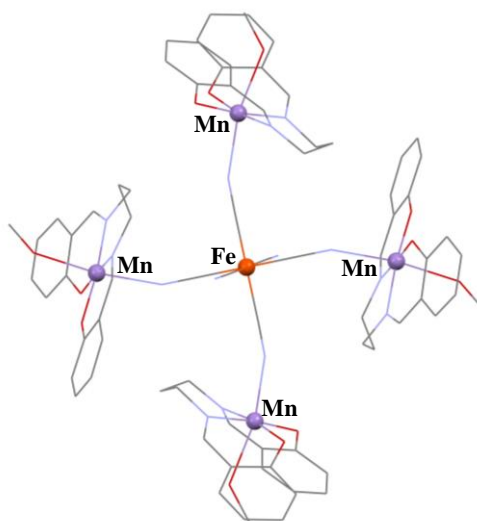


Omjer 3:1 daje tetranuklearne diskretne komplekse, gdje reakcijom kationskog kompleksa  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$  s  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (**CASZAY**) ili  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  (**CASZEC**) dolazi do vezanja dva kationska kompleksa na dvije aksijalne cijano skupine te jednog kationskog kompleksa na ekvatorijalnu cijano skupinu, stoga se policijanometalatna jedinica ponaša kao meridijalni tridentatni ligand (slika 17). Pritom su duljine između mangana i dušika približno iste za sva tri vezana kationska kompleksa, ali se kutevi razlikuju. Ukoliko navedeni koordinacijski spoj ima  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  jedinicu, on se ponaša kao jednomolekulski magnet.<sup>39</sup> Nadalje, sintetiziran je i tetranuklearni spoj u kojemu je kao policijanometalat uzet oktacijanotungstat(V) (**AYOQUA**).<sup>38</sup>



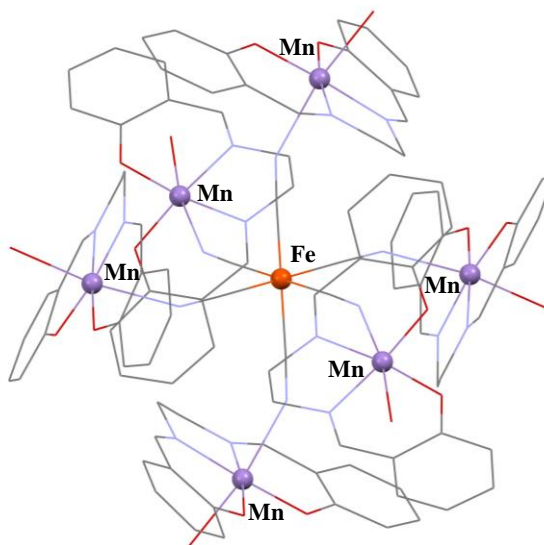
**Slika 17.** Heterometalni trinuklearni grozd  $[\text{Mn}_3\text{Cr}]$  (**CASZEC**). Sivom bojom označen je kromov atom, ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. U aksijalnom položaju nalaze se koordinirane molekule etanola. Molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Pentanuklearni kompleksi, odnosno oni omjera 4:1 također su sintetizirani, a primjer takvog spoja je onaj kojeg su sintetizirali Liao i suradnici.<sup>40</sup> Manganovi ioni ostvaruju izduženu oktaedarsku geometriju, a svi kompleksni kationi su u ekvatorijalnoj ravnini (slika 18).



**Slika 18.** Heterometalni pentanuklearni grozd  $[\text{Mn}_4\text{Fe}]$  (**IKERAR**). Žutom bojom označen je željezov atom, ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Molekule etanola su koordinirane u aksijalnom položaju, a vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Poznati su spojevi u kojima je omjer 6:1, gdje dolazi do koordinacije svih šest cijanidnih skupina. Takav primjer pokazuje spoj kojeg su sintetizirali Xu i suradnici (slika 19.).<sup>41</sup> U tom spoju heterometalni kationi su nalik kugli. Premošćujući ligand (*linker*) je heksacijanoferat(III). Manganovi(III) ioni poprimaju kvadratno-bipiramidalnu geometriju, a u aksijalnom položaju spram cijanidne skupine nalazi se molekula vode koja se ponaša kao donor vodikove veze, a akseptori su heksacijanoferatni(III) anioni te nekoordinirane molekule vode. Nadalje, Kou i suradnici, eksperimentalno su potvrdili da se diskretni koordinacijski spojevi većih omjera mogu dobiti iz heteroleptičnih policijanometalata.<sup>42</sup>



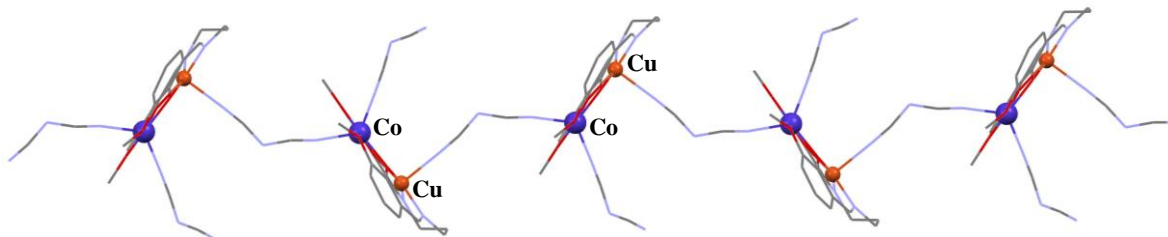
**Slika 19.** Heterometalni heptantanuklearni grozd  $[Mn_6Fe]$  (AKEXAP). Žutom bojom označen je željezov atom, a ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Protuion, molekule otapala te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

## 2.2. Heterobimetalni koordinacijski polimeri 3d-nd metala

Povezivanjem više heterobimetalnih pojeva mogu se dobiti polimerne strukture, a mijenjajem liganda koji ih povezuju (na temelju kemijskih ili fizikalnih svojstava, primjerice paramagnetičnost ili dijamagnetičnost) mogu se dobiti novi materijali koji posjeduju različita svojstava.<sup>7</sup>

S obzirom da prijelazni metali pokazuju različite tendencije ka koordinacijskoj geometriji to se može primijeniti u sintezi takvih koordinacijskih spojeva.<sup>6,7</sup> Reprezentativni primjer te tvrdnje jest koordinacijski spoj izveden iz dinuklearnog heterometalnog spoja koji se sastoji od bakra i kobalta te nikla i kobalta.<sup>43,44</sup> Reakcijom metaloliganda  $[LCu]$  koordinacijskog spoja s kobaltovim nitratom i natrijevim dicijanamidom nastaju 1D polimeri koji se povezuju u lance

pomoću dicijanamidnog aniona. Dicianamidni anion premošćuje kobaltov ion i bakrov, kod kojeg se koordinira preko dušika u aksijalni položaj te na taj način bakar ostvaruje kvadratno-piramidalnu geometriju (koordinacijski broj pet). S druge strane, geometrija kobalta nije toliko određena pa se može smatrati ili tetraedarskom (kisikovi atomi s metoksi- skupine ne koordiniraju kobalt) ili izrazito deformiranim oktaedrom, jer su metoksi- skupine ipak dovoljno blizu da se može ostvariti koordinacija na kobaltov ion (slika 20).<sup>43</sup>

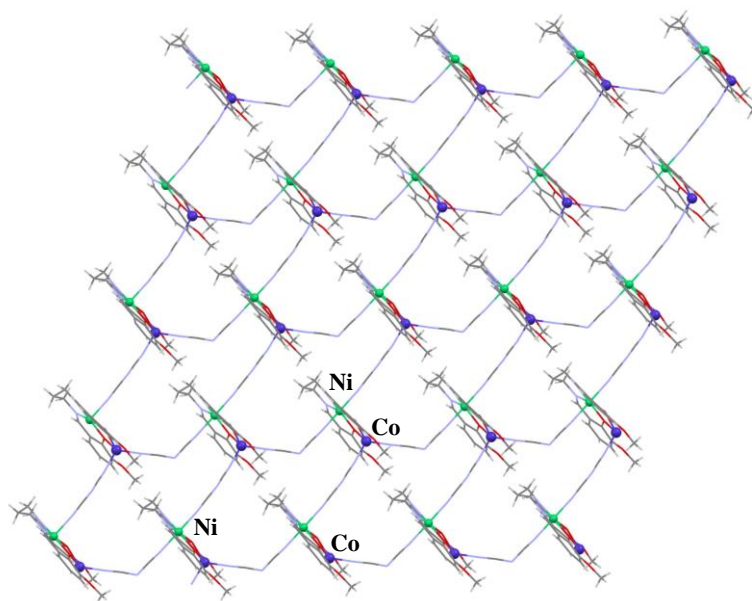


**Slika 20.** Dio heterometalnog polimernog  $[\text{CuCo}]_n$  koordinacijskog spoja (**VOBLEE**). Tamnonarančastom bojom označeni su bakrovi atomi, plavom kobaltovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Zamjenom bakrova iona u niklov, koji preferira oktaedarsku koordinaciju nastaju dvodimenzionalni koordinacijski polimeri (**UFUYUQ**) (slika 21).<sup>44</sup> Niklov atom, uz ekvatorijalnu koordinaciju s  $(N,N',O,O')$  koordinacijskim mjestom, koordinira još i dvije dicijanamidne skupine na aksijalni položaj, čime ostvaruje blago deformiranu oktaedarsku koordinaciju, dok kobaltov ion koordinira također dvije dicijanamidne skupine i dva fenoksidna kisika, čime postiže tetraedarsku koordinaciju. Dvije metoksi- skupine su još udaljenije nego u kompleksu s bakrom, a to je dodatno eksperimentalno potvrđeno i UV-VIS spektroskopijom.<sup>43</sup> Unutar liganda je udaljenost kobalta i nikla nešto kraća nego kod kobalta i bakra.<sup>43,44</sup>

Sličan spoj (**XIJZIC**) dobiven je i reakcijom istog niklovog početnog koordinacijskog spoja s manganom(II) i dicijanamidom kao premošćujućim ligandom.<sup>45</sup> Pritom valja naglasiti da manganov ion poprima koordinacijski broj šest, a radi se o izrazito deformiranom oktaedru te je ponovno udaljenost između metala u drugoj (vanjskoj) koordinacijskoj sferi i metoksi- skupine liganda najveća. Koordinacijski polimer se premošćuje preko dicijanamidnog liganda u dvodimenzionalnu mrežu, kao i u gornjem slučaju.<sup>44</sup>

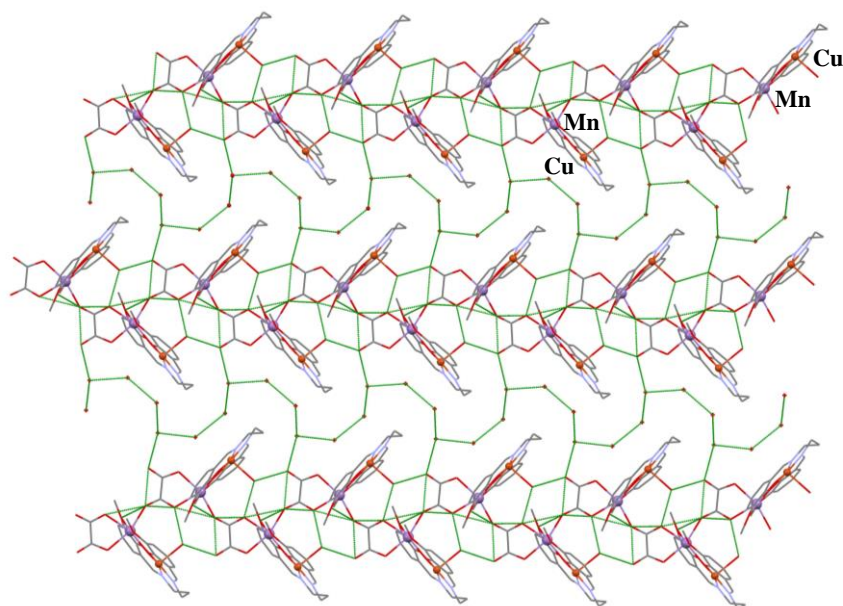
Iz tri navedena vidljivo je da drugi metal nije bio određujući za geometriju nastalog polimernog spoja, već je za to određujući bio isključivo metal u unutarnjoj koordinacijskoj sferi. Iz toga se zaključuje da se za sintezu polimernog heterometalnog koordinacijskog spoja moraju uračunati i akceptorska svojstva oba metala spram nekog liganda, što ponovno govori o značaju HSAB teorije u sintezi tih spojeva.<sup>6,7</sup>



**Slika 21.** Dio heterometalnog dvodimenzionalnog polimernog  $[\text{NiCo}]_n$  koordinacijskog spoja (**UFUYUQ**). Zelenom bojom označeni su niklovi atomi, a plavom kobaltovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Dicijamidni anioni tvore lance, a plohe nastaju jer su i niklovi i kobaltovi atomi premošteni dicijanamidom.

Zanimljivi su heterobimetalni koordinacijski spojevi gdje se kao premošćujući ligand koristi karboksilna skupina, odnosno njen anion karboksilat. S koordinacijskog stajališta ona je pogodna jer se može ponašati kao monodentatni ili didentatni ligand,<sup>7</sup> a može kooordinirati dva ista, ali i različita metala. Pogodnost je da je karboksilat i ligand s istom tvrdoćom koordinirajućih skupina, odnosno da su oba potencijalna koordinirajuća atoma jedanke tvrdoće.

Za početak valjalo bi prikazati strukture dobivene iz jednostavnijih karboksilata. Reakcijom  $[\text{CuMn}]$  (**GAJXUM**) diskretnog heterobimetalnog spoja, koji je prethodno spomenut,<sup>13</sup> s oksalatnim dianionom nastaje spoj u kojima su manganovi(II) ioni međusobno povezani oksalatnim dianionima koji ih unidentatno i didentatno koordiniraju čime manganov ion ostvaruje koordinacijski broj sedam. Diskretne jedinice se stoga povezuju uz pomoć oksalata kao premošćujućeg liganda u jednodimenzionalne koordinacijske polimere. Uz to, oksalatni dianioni tvore vodikove veze s molekulama vode koordiniranim na bakrov atomu, a između lanaca snještene su još i molekule vode koje su međusobno, ali i s koordinacijskim polimerom, povezuju s vodikovim vezama. Na taj način dolazi do supramolekulskog povezivanja dvaju lanaca u dvodimenzionalnu strukturu (slika 22).<sup>8</sup>

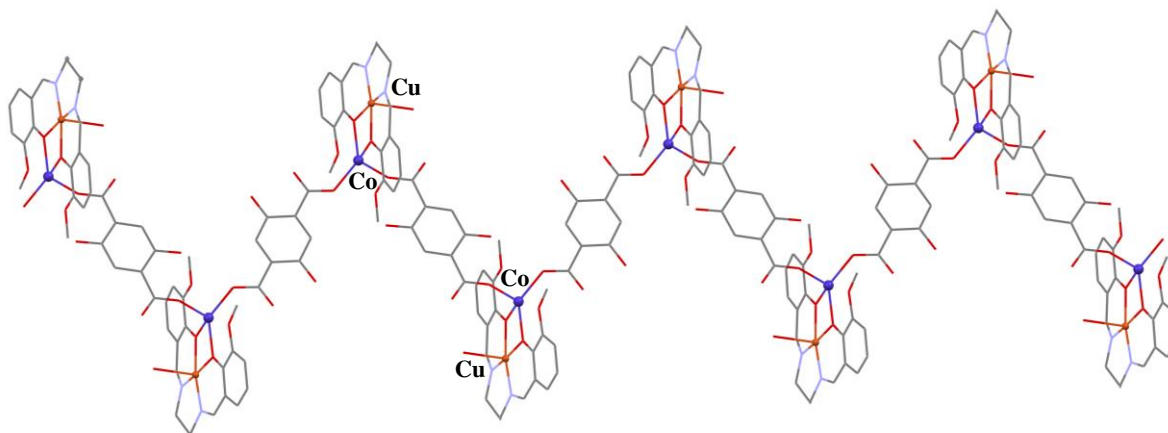


**Slika 22.** Dio heterometalnog jednodimenzionalnog polimernog  $[\text{CuMn}]_n$  koordinacijskog spoja (**GAJYOH**). Tamnonarančastom bojom označeni su bakrovi atomi, ljubičastom maganovi atomii, crvenom kisikovi atomi, te svijetloplavom dušikovi atomi. Zelenom bojom označene su intra- i intermolekulske vodikove veze. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Ukoliko premošćujući karboksilatni ligand nije rigidan, odnosno može se rotirati čime se povećava njegova fleksibilnost, novonastali polimeri mogu imati drugačije strukture. Primjer takvog premošćujućeg liganda je 4,4'-oksibisbenzojeva kiselina koja u reakciji s  $[\text{CuCo}]$  (**GAJYAT**) daje helikate, a s  $[\text{CuMn}]$  (**GAJYEX**) daje posve drugačiji spoj, iako je ligand isti.<sup>8</sup> Razlika se u prvom redu očituje u promjeni koordinacije pojedinih metalnih iona u vanjskoj koordinacijskoj sferi. Bakar u oba slučaja poprima kvadratno-piramidalnu geometriju u unutarnjem koordinacijskom mjestu. Kobaltov ion naizgled poprima koordinacijski broj šest, odnosno oktaedar, ali ukoliko se metoksi- skupine zanemare kao koordinirajuće (duljina tih veza znatno je veća od ostalih) tada kobalt poprima tetraedarsku geometriju. Spoj je kiralan. Za razliku od njega, ukoliko se umjesto kobalta smjesti manganov ion, nastaju diskretne strukture povezane vodikovom vezom preko dikarboksilatnog liganda.<sup>8</sup>

U istom je radu<sup>8</sup> opisano i korištenje 2,5-dihidroksi-benzen-1,4-dikarboksilne kiseline i  $[\text{CuCo}]^{2+}$  dinuklearnog spoja (**GAJYIB**). Ponovno je vidljivo da se bakar(II) koordinira u primarnu, dok kobalt(II) u sekundarnu (vanjsku) koordinacijsku sferu, s tim da bakar poprima kvadratno-piramidalnu koordinaciju, a kobalt poprima tetraedarsku koordinaciju, gdje se dva kisikova atoma fenoksidne skupine i dvije različite karboksilatne skupine vežu unidentatno čime nastaju *cik-cak* lanci kao što je vidljivo na slici 23. Spoj se stabilizira intramolekulskim (vodikova veza između hidroksilne skupine premošćujućeg liganda i karboksilatne skupine) i

intermolekulskim vodikovim vezama (vodikova veza između aksijalno koordinirane molekule vode na bakrovu ionu i karboksilatne skupine na premošćujućem ligandu).<sup>8</sup>

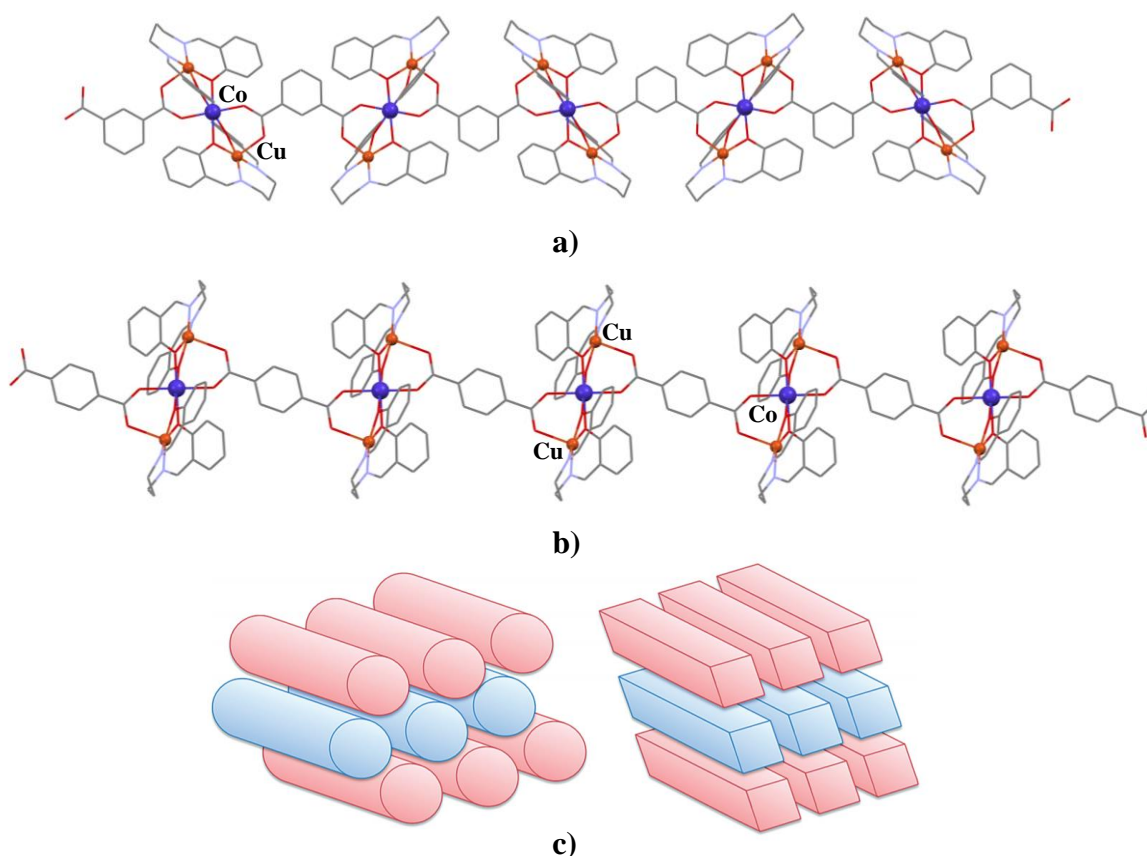


**Slika 23.** Heterometalni koordinacijski polimer  $[\text{CuCo}]_n$  (GAJYIB). Tamnonarančastom bojom označen je bakrovi atom, plavom kobaltovi atom, crvenom kisikovi atom te svijetloplavom dušikovi atom. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Zamjenom karboksilne skupine iz *meta*- u *para*- položaj nastaju<sup>22</sup> centrosimetrični linearni trinuklearni koordinacijski klusteri (osnovna jedinica polimera), gdje je centar simetrije kobaltov(II) ion, koji se povezuju preko premošćujućih karboksilatnih skupina. Kobaltov(II) ion geometrijski se opisuje spljoštenim oktaedrom, za razliku od izduženog u trinuklearnom spoju koji je prije opisan (str. 10) te također pokazuje slabu Jahn-Tellerovu distorziju. Bakrovi ioni smješteni su analogno kao i u prethodno opisanom spoju, koordinacijski broj je pet i s geometrijom kvadratne piramide gdje su ekvatorijalni atomi Schiffove baze dobivene reakcijom 1,3-diaminopropana i salicilaldehida, a aksijalni položaj zauzima kisikov atom s premošćujućeg karboksilatnog liganda. Ukoliko se navedeni polimeri usporede po osnovi povezivanja, nema značajne razlike u samim lancima, kao što je vidljivo na slikama 24 a) i b).

Međutim, mala promjena položaja karboksilatne skupine znatno utječe na pakiranje (povećanje kuta do  $180^\circ$ ). U koordinacijskom spoju s *p*-benzendikarboksilatnom kao ligandom zbog linearnog povezivanja dolazi do slaganja paralelnih slojeva pa se jednodimenzionalni polimeri slažu jedan iznad drugog, dok se u drugom smiču jedan pod drugim, tvoreći strukturu nalik grafitu (slika 24 c)). Razlika u popunjenosti vidljiva je i iz solvativanih molekula: u spoju s *meta*- skupinom smješta se jedna molekula metanola, a u spoju s *para*-skupinom dvije molekule metanola. Iz navedenog primjera slijedi da mala promjena liganda poveznice (*linkera*) može imati veliki utjecaj na slaganje spoja.<sup>22</sup>



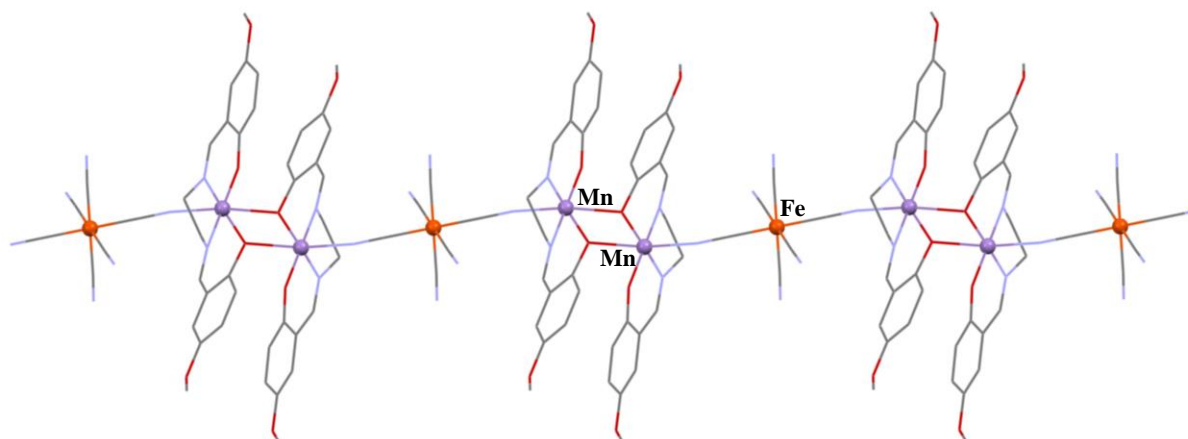


**Slika 24.** a) Heterometalni koordinacijski polimer [CuCo]<sub>n</sub> s *m*-benzendikarboskilatom kao premošćujućim ligandom (**MUMVEX**). b) Heterometalni koordinacijski polimer [CuCo]<sub>n</sub> s *p*-benzendikarboskilatom kao premošćujućim ligandom (**MUMVIB**). Tamnonarančastom bojom označeni su bakrovi atomi, plavom kobaltovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Molekule metanola te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti. c) Razlika u slaganju dvaju gore navedenih koordinacijskih spojeva. Prvi spoj (**MUMVEX**), a), pakira se u obliku heksagonalnih stupaca te su slojevi posmaknuti kao u grafitu, dok se drugi spoj (**MUMVIB**), b), pakira u obliku tetragonskih stupaca bez smicanja slojeva. Pogledi na pakiranje u shemi dani su s obzirom na *c*-os. Slika pod c) preuzeta je iz reference 22.

Međutim, karboksilatna skupina može biti i u suradnji s nekom drugom koordinirajućom skupinom, primjerice pirazolskom, pa tako u slučaju heterobimetalnog koordinacijskog spoja [CuMn]<sup>2+</sup> nastaje jednodimenzionalni koordinacijski polimer. Pirazol-3,5-dikarboksilna kiselina koordinira se preko jednog kisikovog atoma i jednog pirazolskog dušika, dok se preostali mogući slobodni koordinirajući atomi ponašaju kao akseptori vodikovih veza s (aksijalno) koordiniranim molekulama vode (**VOBKUT**).<sup>43</sup>

### 2.2.1. Poli(tio)cijanometalati u sintezi heterobimetalnih koordinacijskih polimera 3d-nd' metala

Policijanometalati se također mogu rabiti i u sintezi koordinacijskih polimera.<sup>17</sup> Jedan takav primjer je 1D koordinacijski polimer nastao reakcijom  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}]^+$  kompleksa s fericijanidom (**YANPEJ**) (slika 25). Dva manganova centra povezana su preko fenoksidnog kisika tvoreći tzv. dimere van ravnine (engl. *out-of-plane dimers*)<sup>17</sup> koji se uz pomoć fericijanidnih aniona slažu u lance.<sup>46</sup>



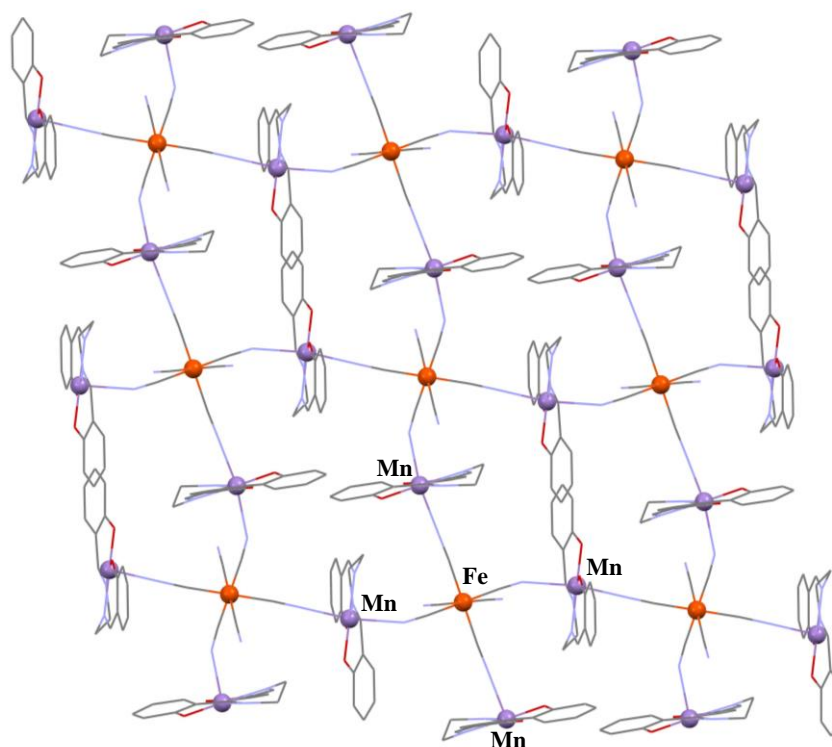
**Slika 25.** Heterometalni koordinacijski jednodimenzionalni polimer  $[\text{MnFe}]_n$  (**YANPEJ**). Narančastom bojom označeni su željezni atomi, ljubičastom manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Protuioni te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

Fercijanidni anioni mogu tvoriti i enantiomerno čiste koordinacijske polimere, koji su zavojnice i zavisno te mogu biti desno (**JEPQUR**) ili lijevo (**JESXIP**) zaokrenute ukoliko je polazni kelirajući ligand u kationskom kompleksnom anionu kiralan te takvi spojevi pokazuju ferimagnetska svojstva.<sup>47</sup> Premošćujući ligandi mogu biti nešto neuobičajeniji, poput primjerice tricijanomerkurata(II),<sup>48</sup>  $[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$ , koji zapravo nastaje raspadom tetracijanomerkurata, a u kristalnoj strukturi četvrti cijanidni ion potječe od drugog metaloliganda, čime se ostvaruju jednodimenzionalne polimerne strukture (**RIRMAG**). Kationske komplekse mogu premostiti i heteroleptični policijanometalati.<sup>49</sup>

Moguće je sintetizirati i dvodimenzionalne koordinacijske mreže, i to u omjerima 2:1 te 4:1 (gdje je prvi broj manganov kationski kompleks, a drugi označava broj policijanometalata). Većina sustava u slučaju 2:1 sastoji se od anionskih mreža, koje mogu ostvariti interakciju s kristalizacijskim otapalom, a ponekad i s kationima.<sup>17</sup>

Omjer 2:1 dobiven je reakcijom heksacijanoferata(III) i kationskog kompleksa (**UHUNI**U). Manganovi i željezovi ioni oktaedarske su geometrije, s tim da manganovi ioni pokazuju Jahn-Tellerovu distorziju. Tako dobiven spoj slaže se u dvodimenzionalnu mrežu (slika 26).<sup>50</sup>

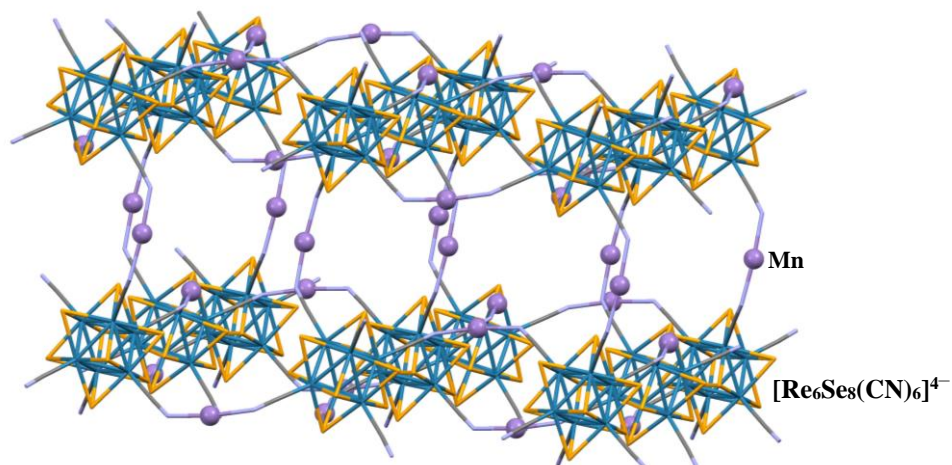




**Slika 26.** Heterometalni dvodimenzionalni koordinacijski polimer manganovog kationskog kompleksa, i heksacijanoferita (**UHUNIU**) u omjeru 2:1. Narančastom bojom označeni su željezovi atomi, ljubičastom bojom označenu su manganovi atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Protuioni te vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

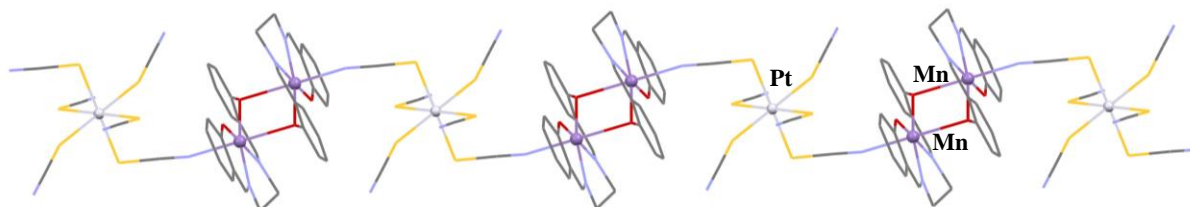
Dvodimenzionalne koordinacijske mreže mogu se dobiti i iz heteroleptičnih policijanometalata, primjerice nitroprusida, gdje je primjećena ovisnost produkta reakcije s obzirom na otapalo (**IGAKEG**),<sup>51</sup> ali i iz tetracijanonikelata(II) (**OFOJUO**).<sup>52</sup> Primjer 4:1 dvodimenzionalnog koordinacijskog polimera dali su Miyasaka *et.al.*, gdje se pentanuklearne jedinice povezuju s ostalima preko premošćujućih kisikovih atoma s liganda (*out of plane dimers*). (**ZOTCUG**)<sup>53</sup> Stehiometriju 4:1 moguće je postići i korištenjem heteroleptičnih policijanometalata.<sup>35</sup>

Za sintezu trodimenzionalnih koordinacijskih mreža (slika 27) potrebno je ipak uzeti veće premošćujuće ligande, a po tom pitanju pogodni su policijanidni višemetalni klusteri, primjerice  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (**BAPPUE1**). Postojanje natrijevih iona ne svrstava navedeni spoj u trimetalni, jer oni nisu koordinirani.<sup>54</sup>



**Slika 27.** Heterometalni trodimenzionalni koordinacijski polimer višemetalnog klustera (grozda)  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  i  $\text{Mn}(\text{III})$  kationskog kompleksa (**BAPPUE1**). Ljubičastom bojom označeni su manganovi atomi, žutom selenijevi atom, plavom renijevi atom, svijetloplavom dušikovi atomi te sivom bojom ugljikovi atomi. Protuion te ligand kationskog kompleksa uklonjeni su radi preglednosti.

Ne moraju nužno policijanometalati biti premošćujući ligandi. Pokazano je da mogu poslužiti kao ligandi, primjerice derivati Reinckeove soli,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  (**XEFYUD**).<sup>55</sup> Godine 2013. potvrđena je i prva struktura koja je sadržavala  $[\text{Pt}(\text{NCS})_6]^{2-}$  (**DIHFAD**) kao anionski premošćujući ligand između manganovog(III) kationskog kompleksa.<sup>56</sup> I u tom slučaju, kao što je primjećeno u mnogim  $\text{Mn}^{\text{III}}$  kompleksima tog tipa dolazi do nastajanja premoštenih dimera dvaju manganska kompleksa.<sup>17,56</sup>



**Slika 28.** Heterometalni koordinacijski polimer  $[\text{MnPt}]_n$  (**DIHFAD**). Ljubičastom bojom označeni su manganovi, sivom platinini atomi, crvenom kisikovi atomi te svijetloplavom dušikovi atomi. Vodikovi atomi uklonjeni su radi preglednosti.

## § 3. PRIMJENA HETEROMETALNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA

Navedenim primjerima pokazano je da se kombinacijom različitih metala, liganada pa čak i reakcijskih uvjeta može mijenjati nuklearnost, geometrija i općenito struktura nastalog koordinacijskog spoja. Međutim, heterometalni spojevi, osim svoje korisnosti u strukturnim istraživanjima, čime daju značajan doprinos koordinacijskoj kemiji, posjeduju i niz svojstava koja ih čine pogodnima za daljnju primjenu.<sup>1</sup>

### 3.1. Heterometalni koordinacijski spojevi u molekulskom magnetizmu

U samom središtu istraživanja heterometalnih spojeva nalazi se molekulski magnetizam. Ono što heterometalne spojeve čini osobno pogodnima je postojanje više nositelja magnetski različitih spinova, čime je moguće mijenjati spinsko stanje sustava. Drugi faktor koji utječe na magnetizam neke vrste je nuklearnost, jer postoji brojčano više nositelja spinova i načini na koji interagiraju, a tu opet postoji velika mogućnost kombinacije u vidu heterometalnih koordinacijskih spojeva te liganda (odnosno atoma koji premošćuju i posreduju magnetske interakcije). Naglasak će biti na nekim primjerima jednomolekulskih magneta (engl. *Single Molecule Magnet*) (SMM) i jednolačanih molekulskih magneta (engl. *Single Chain Magnet*) (SCM)<sup>e, 6,7</sup>

Jednomolekulski magneti su zapravo magnetske nanočestice, što znači da posjeduju samo jednu domenu.<sup>57</sup> To dovodi do toga da takve čestice mogu imati jako česte promjene magnetskog momenta što u ekstremnim slučajevima dovodi do vremenski uprosječenog magnetskog momenta koji iznosi nula (superparamagnetizam).<sup>58</sup> Stoga se jednomolekulski magneti mogu shvatiti kao paramagnetske čestice.

Iako je ukupni spin sustava (u osnovnom stanju) jedan od bitnijih faktora, on nije odlučujući za SMM. Tome pridonosi i magnetska anizotropija. Magnetska anizotropija je energija reorijentacije spina sa  $+z$  na  $-z$  os. One obje doprinose energiji relaksacije magnetizacije.

Ono što jednomolekulske magnete čini osobitima je da se magnetska svojstva prenose u molekulski sustav, čime se omogućuje sinteza malih sustava s velikim potencijalom u primjeni

---

<sup>e</sup> Skraćenica u hrvatskom jeziku bila bi JMM (jednomolekulski magnet) i JLM (jednolačani magnet), ali radi jednostavnosti u daljnjem tekstu isti će se označavati po engleskoj skraćenici.

magnetizma. Iako je dosad sa strukturnog aspekta fokus bio na heterobimetalnim koordinacijskim spojevima 3d-nd' metala, veliki broj zanimljivih spojeva s magnetskom stajališta potječe od 3d-4f heterobimetalnih spojeva ili polinuklearnih 3d spojeva. Razlog tome je što lantanoidni (pa i aktinodni) metali posjeduju veliku magnetsku anizotropiju.<sup>1,6,7</sup> Ipak, i tu se pojavljuju poteškoće, jer se 3d i 4f metali slabo sparuju stoga dolazi do efekata kvantnog tuneliranja (miješanje gornjih i donjih spinskih stanja).<sup>58</sup>

### 3.1.1. Jednomolekulski magneti (SMM)

Uvođenjem lantanoidnog metala u koordinacijski spoj metala prve prijelazne serije i ako nastanu diskretni koordinacijski spojevi, po mogućnosti polinuklearni, mogu nastati jednomolekulski magneti.<sup>59</sup> Prvi dinuklearni SMM bio je heterobimetalni koordinacijski spoj bakra i terbija.<sup>60</sup> Ipak, i složenije (primjerice helikatne) strukture mogu poslužiti kao jednomolekulski magneti, kao primjerice heterobimetalni spoj bakra i terbija, gdje je iminski ligand dobiven reakcijom bis(4,4'-anilin)metana i *o*-vanilina. Dodatni anionski ligand na terbiju bio je heksafluoracetilacetonat.<sup>61</sup> Terbijev atom nije nužno potreban da se dobije SMM, kao što je pokazano 2009. godine kad je dobiven heterobimetalni heksanuklearni spoj bakra i disprosija polazeći od dinuklearne jedinice koja se povezala s još dvije preko 1,3,5-trikarboksibenzoatnog aniona. Sa strukturnog aspekta, to je prvi primjer takvog slaganja u [CuLn] heterobimetalnim sustavima.<sup>62</sup> Heterobimetalni spojevi nikla i lantanoidnog metala također se ponašaju kao SMM-ovi, primjerice tetranuklearni [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>] i jednodimenzionalni koordinacijski polimeri istih metala koji su povezani *p*-benzendikarboksilnom kiselinom koja ujedno stvara lance. Ova dva spoja pokazuju da se SMM svojstva mogu zadržati čak i ako se diskretni spojevi povežu u polimere.<sup>63</sup> Trimetalni heterometalni spoj također može biti SMM, što pokazuje oktanuklearna vrsta [Ni<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>], pri čemu je heterobimetalni spoj nikla i disprosija premošten heksacijanoferatnim(III) anionom.<sup>64</sup>

### 3.1.2. Jednolančani molekularni magneti (SCM)

Pokazano je da povezivanjem diskretnih jedinica u polimerne vrste one i dalje imaju očuvana SMM svojstva.<sup>63</sup> Međutim, ako se jednomolekulski magneti povežu paramagnetičnim vrstama (odnosno ako se te vrste koriste kao *linkeri*), dolazi do nastajanja jednolančanih molekulskih magneta, SCM-ova.<sup>59</sup> Nadalje, kako bi se iz SMM-ova dobili SCM-ovi, također se mora maksimizirati (magnetska) interakcija unutar lanca. Mogući su, iako u manjoj mjeri od d- i f-heterobimetalnih koordinacijskih spojeva, jednomolekulski magneti dvaju metala d-bloka.

Primjerice kompleksni spoj željeza i niobija, koji je zanimljiv i sa stajališta koordinacijske kemije jer željezo poprima koordinacijski broj sedam, je SCM. Iako nije dobiven monokristal pogodan za rendgensku difrakciju s oktacijanoniobatom, dobiven je kristal s ekvivalentnim oktacijanometalatima (oktacijanomolibdat i oktacijanovolframat) te usporedbom njihovih parametara ćelije i difraktograma praha ustanovljeno je da su sva tri spoja izomorfna. Iz navedenog se zaključilo da oktacijanoniobat poprima geometriju deformirane kvadratne antiprizme. Lanci se slažu u uzvojnice.<sup>65</sup> Niz spojeva koji koriste Mn(III) kationske i niklove komplekse (gdje su ligandi na nkilu bili piridinaldoksimate) sintetizirali su H. Miyasaka i suradnici, čime su zapravo dobili prototipne SCM-ove.<sup>66,67</sup>

Kao posljednji primjer valja spomenuti da je 2014. godine dobiven i prvi SCM kombinacijom aktinoidnog metala i metala prve prijelazne serije. Kao aktinoidni metal uzet je uranijev ion (s odgovarajućim ligandom i okso ligandima u aksijalnim položajima), a kao prijelazni metal uzet je manganov(II) ion. Zanimljivost ovog spoja, uz njegovo magnetsko ponašanje, je i strukturno, a to je da se slaganje postiže kation-kation interakcijama.<sup>68</sup>

U ovu klasu je pogodno smjestiti heterotrimetalne koordinacijske spojeve. Iako o njima dosad nije bilo mnogo govora, oni su također neizbježni primjeri heterometalnih spojeva. Najčešće se dobivaju reakcijom heterobimetalnog spoja i nekog drugog metaloliganda (pritom je preferentno da su heterobimetalni spoj i metaloligand različitog naboja, iako se mogu koristiti i ligandi s tri koordinacijska mjesta s različitim preferencijama za metalne ione).<sup>2</sup> U vidu 3d-4f-nd heterotrimetalnih spojeva, gdje je nd najčešće metal u obliku policijanometalata, mogući način sinteze SCM-ova je da polazni heterometalni (kationski) tektoni imaju visoki magnetski moment i veliku magnetsku anizotropiju te da postoji već spomenuta jaka magnetska sprega unutar tektona i između metala u tektonu i metala u policijanometalatu.<sup>2</sup> To načelo je primjenjeno u sintezi heterotrimetalnih [NiLnFe] (gdje je Ln = Gd, Tb, Dy, a Fe proizlazi iz heteroleptičnog policijanometalata) jednodimenzionalnih polimera, gdje su Ni<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> i Ni<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> interakcije feromagnetske, a same molekule su s visokom magnetskom anizotropijom i visokim magnetskim momentom.<sup>2,69</sup>

Dimezionalnost trimetalnih spojeva može biti i veća. Primjer za to je trimetalni [NiLnFe] (Ln = Gd, Tb, Dy) spoj, gdje jedan heteroleptični policijanometalat premošćuje dva niklova i jedan lantanoidni (Ln) ion pri čemu nastaju dvodimenzionalne mreže. Ni<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> i Ni<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> interakcije su feromagnetske. U slučaju kad je u spoju terbijev ion, spoj pokazuje sporu relaksaciju magnetizacije. Uz pretpostavku da je interakcija Tb<sup>III</sup>-CN-Fe<sup>III</sup> zanemariva, spoj se

može smatrati kao sloj jednolančanih magneta.<sup>70</sup> Kao i u slučaju heterobimetalnih koordinacijskih spojeva, veća dimenzionalnost postiže se korištenjem većih poveznica (*linkera*) (koje su paramagnetične), primjerice  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_4]^{3-}$ , te se dodatno dodaje i policijanometalat, a kationski kompleks je  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{salen}]^+$ , pri čemu do nastanka analoga Berlinskog modrila (engl. *Prussian-Blue analogs*). Dobiveni spoj je paramagnetičan.<sup>71</sup>

### 3.2. Heterometalni koordinacijski spojevi u katalizi

Zbog postojanja više različitih metalnih centara, cjelokupni koordinacijski spoj može sudjelovati s više metala u istom procesu, a i katalitičke aktivnosti mogu biti promijenjene s obzirom na koordinacijski spoj samo s jednim metalom ili pak smjesom dvaju metala.<sup>72</sup>

Prvi primjer za prikaz korisnosti heterometalnih spojeva je reakcija oksidacije cikloheksana u cikloheksanol i cikloheksanon uz prisustvo vodikovog peroksida i dušične kiseline u acetonitrilu. Produkti ne nastaju bez dodatka heterometalnih spojeva. Takva reakcija se odvija uz pomoć hidroksilnih radikala nastalih iz vodikovog peroksida, a dodatnu potvrdu toj tvrdnji daje i reakcija *cis*-1,2-dimetilcikloheksana s navedenim spojevima pri čemu nastaju i *cis*- i *trans*- produkti što pokazuje na nestereospecifičnost reakcija, a to indicira na katalizu preko hidroksilnih radikala.<sup>26</sup> Istražen je i niz heterometalnih koordinacijskih spojeva u katalitičkoj oksidaciji alkana (iako nisu svi kao ligand imali imine) te su pritom koristili niz promotora (u gornjem slučaju to je bila dušična kiselina). Istraženo je i katalitičko djelovanje na oksidaciju alkohola.<sup>73-75</sup>

Heterometalni koordinacijski spojevi se također mogu koristiti u oksidacijskim reakcijama s kateholnim derivatima. U slučaju trinuklearnog heterobimetalnog spoja nikla i mangana to je prvi puta zamijećeno 2012. godine.<sup>76</sup> S obzirom da se radi o trinuklearnom kationu, mijenjali su se koordinirajući anioni na manganovu ionu: cijanat (**DANTET**), tiocijanat (**DANTAP**) te nitrit (**DANTIX**). Zamijećeno je da strukture koje sadržavaju cijanat i tiocijanat imaju veću katalitičku aktivnost od strukture gdje je anion nitrit. Mogući razlog je geometrija niklovog iona,<sup>76</sup> odnosno tokom procesa katalize kateholne jedinice se lako vežu na njih. Iz podataka rentgenske strukturne analize otkriva se veća duljina veze između dušikova atoma i mangana u tiocijanatom anionu, a iz katalitičkih mjerenja je dobiveno da upravo koordinacijski spoj gdje je tiocijanat anion ima najbolju katalitičku aktivnost (u usporedbi s dva preostala). Uočeno je da isključivo bimetalni spoj katalizira reakciju, a ne smjesa manganova perklorata i početnog niklovog koordinacijskog spoja s iminom (nastalog reakcijom 1,3-

diaminopropana sa salicilaldehidom). U posljednje vrijeme su A. Ghosh i suradnici doprinjeli kinetičkim istraživanjima oksidacije kateholnog derivata, ali i istraživanjima sinteze fenoksiazinona.<sup>72, 77-79</sup>

Heterometalni koordinacijski spojevi koriste se i u reakcijama eposkidacije. Primjer takve aktivnosti je trinuklearni koordinacijski spoj u kojem je kao polazni tekton bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), a na njegu se vežu u aksijalnim položajima iminski neutralni koordinacijski spojevi maganana ili vanadila.<sup>80</sup> Katalitička aktivnost proučavana je na reakciji oksidacije stirena (vinil-benzena), gdje nastaje odgovorajući peroksid i gdje je dodatni kokatalizator bio 1-metilimidazol, a urea-hidrogen peroksid ili vodikov peroksid služili su kao oksidans. Vanadijevi derivati pokazuju manju katalitičku aktivnost od manganovih, a među njima maksimalna konverzija je 48% nakon osam sati. Ovi spojevi također su značajni u istraživanju katalize jer je to prvi slučaj katalitičke aktivnosti vanadilovih ili manganovih koordinacijskih spojeva u kojem dolazi do premoštenja preko pridinskog dušikovog atoma.

### 3.3. Heterometalni koordinacijski spojevi u ostalim primjenama

Iako su gore navedeni primjeri prikazali hetero(bi)metalne koordinacijske spojeve u većoj mjeri za akademske svrhe te uglavnom u području molekuskog magnetizma i katalize, oni su se pokazali i kao mogući kandidati za farmakološki aktivne tvari, kao što je prikazano u radu iz 2017. godine,<sup>81</sup> gdje je korišten heterobimetalni spoj bakra i nikla, a imin je dobiven reakcijom 2-amino-3-hidroksipiridina i 3-etoksisalicilaldehida. Spoju nije određena kristalna struktura. Pokazalo se da je taj spoj inaktivan spram *Escherichia Coli*, a pokazuje jednaku (inhibitorsku) aktivnost kao i pencilin za mikroorganizam *Salmonella typhi*. U vidu bakterije *Staphylococcus aureus* njegova je aktivnost manja od pencilinske. Spoj pokazuje i umjereno dobru antifugalnu aktivnost. Drugi primjer analize biološke aktivnosti su heterometalni spojevi željeza(II) i mangana(II) ili željeza(II) i cinka(II).<sup>82</sup> Imin korišten je dobiven reakcijom 2-amino-3-hidroksipiridina te 2-hidroksinaftaldehida. Spojevima nije određena kristalna struktura. Heterobimetalni spoj željeza i mangana pokazuje antibakterijsko djelovanje spram bakterija *Salmonella typhi* te *Bacillus subtilis*, dok je heterometalni spoj cinka i mangana aktivan spram *Staphylococcus aureus*. Ipak, oba spoja pokazuju manju aktivnost od penicilna. Antifugalna aktivnost navedenih spojeva je dobra ili vrlo dobra spram *Aspergillus Niger*, *Penicilium Chrysogenum* te *Aspergillus flavus*. Navedeni heterometalni spojevi željeza(II) i mangana(II) odnosno, željeza(II) i cinka(II) pokazuju određenu aktivnost i protiv *Fusarium Moneliforme*.

Heterometalni koordinacijski spojevi mogu se koristiti i u sintezi miješanih metalnih oksida. Razlog tome je što su metali u takvom spoju na molekulskoj razini u blizini, a određena im je i stehiometrija unutar samog spoja, stoga heterometalni spojevi mogu poslužiti kao jedini prekursor za sintezu.<sup>83,84</sup> Korištenjem imina sintetiziranog iz *o*-fenilendiamina te saliciladehida, dobiveni su u autoklavu heterometalni spojevi kobalta i mangana, a razlikuju se po premošćujućem anionu (acetatu (**LAYDUM**) ili kloridu (**LAYDOG**)).<sup>85</sup> Ipak, njihovi termogrami nisu isti. Ukoliko je premošćujući ligand acetat, spoj je stabilan do 300 °C gdje dolazi do naglog gubitka mase, a miješani oksid koji nastaje je spinel  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , što je potvrđeno i mjerenjima uz pomoć rentgenske difrakcije. Ako je klorid premošćujući ligand, raspad se odvija u tri faze, počevši od 300 °C. Tri faze raspada ukazuju na djelomično raspadanje liganda s obzirom na temperaturu. Pri 650 °C dolazi do konačnog pada i ponovno nastaje gore spomenuti spinel. Nastali spineli, iako kemijski isti, imaju različitu morfologiju, pa je spinel dobiven iz heterobimetalnog spoja u kojem je acetat premošćujući ligand zaobljene (engl. *rounded*) morfologije i veličina čestica je 600 nm, dok spoj u kojem je klorid premošćujući ligand, čestice su poliedri veličine 800 nm.



## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. M. Andruh, *Dalton Trans.* **44** (2015) 16633–16653.
2. M. Andruh, *Chem. Commun.* **54** (2018) 3559–3577.
3. G. Condorelli, I. Fragalà, S. Giuffrida, A. Cassol, *Z. anorg. allg. Chem.* **412** (1975) 251–257.
4. H. Okawa, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **23** (1977) 253–257.
5. J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 2400–2402.
6. M. Andruh, *Chem. Commun.* **0** (2007) 2565–2577.
7. M. Andruh, D. G. Branzea, R. Gheorge, A. M. Madalan, *CrystEngComm*, **11** (2009) 2571–2584.
8. D. G. Branzea, A. M. Madalan, S. Ciattini, N. Avarvari, A. Caneschi, M. Andruh, *New J. Chem.* **34** (2010) 2479–2490.
9. I. Morgenstern-Badarau, M. Rerat, O. Kahn, J. Jaud, J. Galy, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3050–3059.
10. J. P. Beale, J. A. Cunningham, D. J. Phillips, *Inorg. Chim. Acta* **33** (1979) 113–118.
11. M. I. Mocanu, S. Shova, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh, *J. Coord. Chem.* **71** (2018) 693–706.
12. Y. Journaux, O. Khan, I. Morgenstern-Badarau, J. Galy, J. Jaud, A. Bencini, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6305–6312.
13. S. Biswas, R. Saha, A. Ghosh, *Organometallics* **31** (2012) 3844–3850.
14. E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005), 2577–.
15. L. K. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **193** (2002) 193–206.
16. E. N. Chygorin, O. V. Nesterova, J. A. Rusanova, V. N. Kokozay, V. V. Bon, R. Boča, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 386–396.
17. H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 2622–2664.
18. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc. New York, 1993, str. 211.
19. A. Biswas, M. Ghosh, P. Lemoine, S. Sarkar, S. Hazra, S. Mohanta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** (2010) 3125–3134.
20. S. Majumder, R. Koner, P. Lemoine, M. Nayak, M. Ghosh, S. Hazra, C. R. Lucas, S. Mohanta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** (2009) 3447–3457.

21. S. Ghosh, G. Aromi, P. Gamez, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **21** (2014) 3341–3349.
22. S. Ghosh, G. Aromi, P. Gamez, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **18** (2015) 3028–3037.
23. K. Das, A. Datta, S. Mendiratta, E. Garribba, A. Frontera, Z. Cantürk, *J. Mol. Struct.* **1175** (2019) 948–955.
24. P. Chakaborty, S. Mohanta, *Polyhedron* **87** (2015) 98–108.
25. R. Modak, Y. Sikdar, S. Mandal, C. J. Gómez-García, S. Benmansour, S. Chatterjee, S. Goswami, *Polyhedron* **70** (2014) 155–163.
26. O. V. Nesterova, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay, V. V. Bon, I. V. Omelchenko, O. V. Shishkin, J. Titiš, R. Boča, A. J. L. Pombeiro, A. Ozarowski, *Dalton Trans.* **42** (2013) 16909–16919.
27. O. Stetsiuk, O. V. Nesterova, V. N. Kokozay, K. N. Domasevitch, I. V. Omelchenko, O. V. Shishkin, B. Vrančinová, R. Boča, A. J. L. Pombeiro, S. R. Petrusenko, *Dalton Trans.* **46** (2017) 7480–7494.
28. S. Mondal, S. Mandal, A. Jana, S. Mohanta, *Inorg. Chim. Acta* **415** (2014) 138–145.
29. M. Pascu, M. Andruh, A. Müller, M. Schmidtman, *Polyhedron* **23** (2004) 673–678.
30. A.-X. Yan, H.-Q. Tan, D. Liu, Z.-M. Zhang, E.-B. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **29** (2013) 49–52.
31. D. S. Nesterov, E. N. Chygorin, V. V. Kokozay, V. V. Bon, R. Boča, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, J. Jezerska, A. Ozarowski, A. J. L. Poimbero, G. B. Shul'pin, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 9110–9122.
32. M. Pascu, F. Lloret, N. Avarvari, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5189–5191.
33. E. N. Chygorin, O. V. Nesterova, J. A. Rusanova, V. N. Kozokay, V. V. Bon, R. Boča, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 386–396.
34. E. N. Chygorin, V. N. Kokozay, I. V. Omelechenko, O. V. Shishkin, J. Titiš, R. Boča, D. S. Nesterov, *Dalton Trans.* **44** (2015) 10918–10922.
35. H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 255–263.
36. W. -W. Ni, Z. -H. Ni, A. -L. Cui, X. Liang, H. -Z. Kou, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 22–33.
37. T. Akitsu, Y. Takeuchi, Y. Einaga, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **61** (2005) m502–m505.

38. H. Miyasaka, H. Takahashi, T. Madanbashi, K. Sugiura, R. Clérac, H. Nojiri, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5969–5971.
39. P. Przychodzen, K. Lewinski, M. Balanda, R. Pelka, M. Rams, T. Wasiutynski, C. Guyard-Duhayon, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 2967–2974.
40. S. -F. Si, J. -K. Tang, Z. -Q. Liu, D. -Z. Lao, Z. -H. Jiang, S. -P. Yan, P. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 1109–1112.
41. X. Shen, B. Li, J. Zou, H. Hu, Z. Xu, *J. Mol. Struct.* **657** (2003) 325–331.
42. Z. -H. Ni, H. -Z. Kou, L. -F. Zhang, C. Ge, A. -L. Cui, R. -J. Wang, Y. Li, O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7742–7745.
43. D. G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, L. -M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi, M. Andruh, *Cryst. Growth. Des.* **8** (2008) 941–949.
44. D. G. Branzea, L. Sorace, C. Maxim, M. Andruh, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 6590–6592.
45. S. Ghosh, N. Hari, S. Mohanta, *ChemistrySelect* **3** (2018) 9402–9408.
46. M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3090–3099.
47. H. -R. Wen, C. -F. Wang, Y. -Z. Li, J. -L. Zuo, Y. Song, X. -Z. You, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 7032–7034.
48. H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Chem. Lett.* **26** (1997) 427–428.
49. S. Wang, M. Ferbinteanu, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 610–612.
50. H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K. -I. Sugiura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3509–3515.
51. M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, T. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 87–94.
52. A. -H. Yuan, X. -P. Shen, Q. -J. Wu, Z. -X. Huang, Z. Xu, *J. Coord. Chem.* **55** (2002) 411–420.
53. H. Miyasaka, N. Matsamuto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 981–994.
54. Y. Kim, S. -M. Park, S. -J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 592–595.
55. A. Cucos, N. Avarvari, M. Andruh, Y. Jornaux, A. Muller, M. Schmidtman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** (2006) 903–907.
56. T. Šilha, I. Nemec, R. Herchel, Z. Trávníček, *CrystEngComm.* **15** (2013) 5351–5358.

57. J. Bartolomé, F. Luis, J. F. Fernández, *Molecular Magnets: Physics and Applications*, Springer Heidelberg, New York, Dordrecht London, 2014.
58. J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press, New York, 2009.
59. M. Andruh, *Chem. Commun.* **47** (2011) 3025–3042.
60. J. -P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, **45** (2006) 5–7.
61. G. Novitchi, J. -P. Costes, J. -P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *New. J. Chem.* **32** (2008) 197–200.
62. G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J. -P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 1614–1619.
63. T. D. Pasatoiu, M. Etienne, A. M. Madalan, M. Andruh, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **39** (2010) 4802–4808.
64. K. -Q. Hu, X. Jiang, S. -Q. Wu, C. -M. Liu, A. -L. Cui, H. -Z. Kou, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 1206–1208.
65. T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A. -L. Barra, S. Ramasesha, J. -P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 6047–6056.
66. R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12837–12844.
67. H. Miyasaka, R. Clerac, K. Mizushima, K. -I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8203–8213.
68. V. Mougél, L. Chatelain, J. Hermle, R. Caciuffo, E. Collineau, F. Tuna, N. Magnani, A. de Geyer, J. Pecaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 819–823.
69. S. Dhers, J.-P. Costes, P. Guionneau, C. Paulsen, L. Vendier, J.-P. Sutter, *Chem. Commun.* **51** (2015) 7875–7878.
70. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, M. Andruh, N. Marino, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Chem.-Eur. J.* **21** (2015) 5429–5446.
71. J.-J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 1082–1090.
72. P. Mahapatra, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Cryst. Growth. Des.* **17** (2017) 6809–6820.
73. O. V. Nesterova, D. S. Nesterov, A. Korgul-Sobczak, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **426** (2017) 506–515.
74. O. V. Nesterova, K. V. Kasayanova, V. G. Makhankova, V. N. Kozokay, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, D. S. Nesterov, A. J. L. Pombeiro, *Appl. Catal., A* **560** (2018) 171–184.

75. O. V. Nesterova, K. V. Kasayanova, E. A. Buvaylo, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, D. S. Nesterov, A. J. L. Pombeiro, *Catalysts* **9** (2019) 1–15. (broj članka 209)
76. P. Seth, L. K. Das, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **13** (2012) 2232–2242.
77. P. Mahapatra, S. Ghosh, S. Giri, V. Rane, R. Kadam, M. G. B. Dew, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 5105–5121.
78. P. Mahapatra, M. G. B. Dew, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 8338–8353.
79. P. Mahapatra, M. G. B. Dew, A. Ghosh, *Dalton Trans.* **47** (2018) 13957–13971.
80. S. Mohebbi, S. Bahrami, A. Shangaie, *Transition Met. Chem.* **36** (2011) 425–431.
81. M. A. Raut, B. B. Nagolkar, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, *Int. J. ChemTech Res.* **10** (2017) 298–305.
82. M. A. Raut, R. B. Arde, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, *Int. Sci. J.*, **3** (2016) 5–14.
83. I. Bulimestru, O. Mentré, N. Tancrét, A. Rolle, N. Dejal, L. Burylo, N. Cornei, N. Popa, A. Gulea, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 10724–10734.
84. H. Bordeneuve, S. Fritsch-Guillmet, A. Rousset, S. Schuurman, V. Poulain, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) 396–401.
85. A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, A. E. Sánchez, M. C. Torralba, M. R. Torres, *Polyhedron*, **44** (2012) 165–173.